Über die Umwandlungen des Asphaltes beim Blasen mit Luft.

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Hansischen Universität Hamburg

vorgelegt von

ROLF VOM DORP
aus Wuppertal-Elberfeld

Hamburg 1939

Genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Hansischen Universität
auf Antrag von Professor Dr. H. H. Schlubach

Hamburg, den 25. Juli 1939.

Prof. Dr. Raethjen, Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck: Hansischer Gildenverlag, Hamburg 11, Catharinenstraße 21

MEINEN LIEBEN ELTERN!

Vorliegende Arbeit wurde in der technischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes an der Hansischen Universität unter Leitung von Professor Dr. E. Jantzen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Jantzen danke ich aufrichtig für die Anregungen, die Anteilnahme und die Förderung, welche er mir während der Anfertigung dieser Arbeit erwiesen hat.

An dieser Stelle möchte ich auch Herrn Dr. H. Kamptner, sowie der Direktion der Ebano-Asphalt-Werke zu Hamburg für die ideelle und materielle Unterstützung, die vorliegende Arbeit ermöglichte, meinen herzlichsten Dank sagen.

Hamburg, im Mai 1939.

Der Asphalt gehört zu den in großem Umfang gebrauchten Baustoffen. Es wird vornehmlich zur Herstellung von Straßendecken, Vergußmassen, Dachpappen, Isolationsmitteln und Lacken verwendet. Der Bedarf wächst von Jahr zu Jahr, wie die für Deutschland geltende folgende Tafel zeigt.

Deutschlands Asphaltverbrauch in den Jahren:

1935	1936	1937	1938
360 000 t	500 000 t	560 000 t	580 000 t

Der Naturasphalt, wie er in Trinidad, Venezuela und in geringem Umfang an manchen anderen Orten gewonnen wird, deckt nur den kleineren Teil des Weltbedarfs. Vielmal so groß sind die Mengen, die durch Abdestillieren von Erdöl als Rückstand anfallen. Allerdings eignen sich die Öle nicht gleich gut hierfür. Die paraffinreichen geben Produkte von geringerer Streckbarkeit, während die hochasphalthaltigen aus Mexiko, Venezuela, Kalifornien, auch aus Rumänien, die besten Asphalte liefern.

Wegen der mannigfaltigen Verwendung sind die Ansprüche an die Eigenschaften eines Asphalts sehr verschieden. Durch die Lenkung der Destillation hat man es in der Hand, den Forderungen des Verbrauchers entgegenzukommen. Mäßiges Abtreiben der Öle gibt weiche, zähe Produkte, weitgehendes Abdestillieren harte und spödere. Man kann aber auch durch chemische Umwandlungen die Eigenschaften der Asphalte verändern. Vorgeschlagen sind vor allem die Einwirkung von:

1. Wärme,
2. Schwefel,
3. Chlor und
4. Sauerstoff.

1. Durch Wärme allein erleiden die hochsiedenden Anteile des Erdöls mannigfaltige Molekülvergrößerungen und -verkleinerungen. Insbesondere werden die Asphalte härter und spröder. Doch dieser Vorgang allein wird wohl nicht absichtlich zur Veränderung der Eigenschaften von Asphalt benutzt. Er tritt aber als regelmäßige Nebenerscheinung beim Abdestillieren, beim Blasen und beim Kracken von Rückständen auf.

2. Die Schwefelung von Asphalten ist zwar schon lange bekannt, wird aber nur in beschränktem Umfange für Spezialprodukte ange-

wendet. Bei dem verhältnismäßig hohen Preis des Schwefels ist es auch kaum zu erwarten, daß er für die Massenherstellung der Asphalte verwendet werden kann.

3. Die Einwirkung von Chlor auf Erdölrückstände ist der Gegenstand mehrerer neuer Patente, hat aber bisher eine großtechnische Bedeutung nicht erlangt.

4. Die Oxydation von Asphalten mit Luft bei Temperaturen von 180° C und darüber wird in beträchtlichem Umfang durchgeführt, um Stoffe von großer Härte und geringer Temperaturempfindlichkeit zu erzeugen. Sie geht zurück auf ein im Jahre 1893 von F. Byerly genommenes Patent, in dem die Behandlung erhitzter Erdölrückstände mit Luft zum Zwecke der Asphaltbildung unter Schutz gestellt wird. Der ursprüngliche Gedanke war also, künstlichen Asphalt herzustellen. Im Lauf der Entwicklung wandelte sich das Ziel dahin, daß Asphalte von besonderen Eigenschaften angestrebt wurden. Es ist dies eine ähnliche Entwicklung wie auf dem Gebiet der Benzine und Schmieröle, wo man durch chemische Umwandlung allmählich zu Produkten unterschiedlicher Eigenschaften gelangte. Die abweichenden Eigenschaften der geblasenen Produkte haben zu mancher Meinungsverschiedenheit über ihren Wert geführt. Die ablehnenden Urteile, die über die geblasenen Asphalte hier und dort gefällt wurden, sind auf die Verwendung von für den gedachten Zweck ungeeigneten Arten zurückzuführen, wie z. B. aus der Kontroverse P. Herrmann[1] und K. W. Nielsen[2] hervorgeht. Heute haben die geblasenen Asphalte ein sicheres und breites Anwendungsfeld gefunden.

Aber so, wie der Ausgangsstoff selbst, der Erdölrückstand, chemisch noch fast unerforscht ist, so herrschen auch über die Reaktionen beim Blasen, d. h. der Oxydation des Asphalts mittels Luftsauerstoff, bisher nur unklare Ansichten, die durch nur wenige Untersuchungen gestützt sind. Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht nun darin, den Blasvorgang unter genau festgelegten Reaktionsbedingungen zu verfolgen, die hauptsächlichen Reaktionsprodukte zu messen und die Veränderungen in den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Asphalts festzustellen.

Eigenschaften der Asphalte.

Die Kenntnisse, die wir heute über die chemische Zusammensetzung des Erdöls besitzen, sind nur bei den niedrigmolekularen Gliedern befriedigend. Mit zunehmendem Molekulargewicht wachsen die Schwierigkeiten für die Abtrennung wirklich einheitlicher Stoffe, und bei den Rückständen ist man bisher über das Auffinden großer Gruppen physikalisch ähnlicher Stoffe nicht hinausgekommen. Hierfür sind mehrere Verfahren beschrieben, die alle auf der Anwendung von verschieden-

[1] P. Herrmann: Asphalt und Teer **31**, 349 (1931).
[2] K. W. Nielsen: Asphalt und Teer **31**, 881 (1931).

artigen Lösungsmitteln oder Absorptionsmitteln beruhen. Auf Grund älterer Arbeiten[3] hat beispielsweise H. Pöll[4] folgenden Trennungsgang ausgearbeitet:

Durch Behandeln mit Leichtbenzin wird der Asphalt in einen unlöslichen Rückstand und eine Lösung geschieden. Diese wird mit Bleicherde raffiniert. Der dann noch in Lösung verbleibende Teil gilt als „Öl". Aus der getrockneten Bleicherde wird durch Extraktion mit Chloroform ein Anteil gewonnen, der „Erdölharze" genannt wird. Der anfangs als in Petroläther unlösliche gewonnene Rückstand wird nun mit der Erde gemischt, die Mischung mit Pyridin extrahiert. In Lösung gehen die sog. „Asphaltharze". Schließlich werden die „Hartasphalte" durch eine Mischung von Benzol und Schwefelkohlenstoff der Erde entzogen. Ungelöst bleiben die „Carbene" oder „Carboide".

Grundsätzlich gleiche Verfahren, nur mit anderen Lösungsmitteln und in anderen Ausführungsformen, sind von K. Noack[5] und W. Maaß[6] beschrieben worden.

Gegen die Verwendung von Bleicherde wird, sicherlich mit Recht, der Einwand geltend gemacht, daß sie, besonders wenn man hochaktive Sorten verwendet, die unstabilen Kohlenstoffverbindungen der Harze verändert und zum Teil in höhermolekulare Formen überführt. Deshalb wurde von verschiedenen Autoren versucht, die Aufteilung der Erdölrückstände mit auswählend lösenden Flüssigkeiten vorzunehmen. A. Zwergal[7] benutzt dafür Alkohole (Methyl- bis Amylalkohol). H. Steinbrecher und H. Kühne[8] streben die Trennung von Mineralölen in Kreosote, Olefine, Aromate, Cykloolefine, Naphtene und Paraffine mit Diäthylenglykol ($\alpha\alpha'$-Dioxy-$\beta\beta'$äthyläther), einem Gemisch von Diäthylenglykol und Schwefeldioxyd, $\alpha\alpha'$-Dichlorhydren und Benzylalkohol an. H. Kamptner und E. Lutzenberger[9] gaben ein Verfahren an, nach dem Erdölrückstände mit Hilfe von Dioxan, Äther und Petroläther-Nitrobenzol in Hartasphalte, Weichasphalte, Harze und Öle zerlegt werden können.

Soweit in dieser Arbeit Gruppenaufteilungen durchgeführt wurden, sind die angewandten Verfahren unten näher beschrieben und besprochen (siehe S. 21). Für alle bekannten Aufteilungen muß festgestellt werden, daß die abgeschiedenen Gruppen keinesfalls chemisch einheitliche Stoffklassen umfassen, daß sie vielmehr vielteilige Gemische enthalten, die sich durch ähnliche Lösungseigenschaften in dem betreffenden Mittel auszeichnen. Je nach der verwandten Methode sind die Ergebnisse verschieden. Nur durch Konvention über die Art des anzuwendenden Verfahrens kann man übereinstimmende Gruppen-

---

[3] D. Holde — R. Eickmann: Mitlg. d. Materialprüfungsamtes, Lichterfelde **25**, 145. — J. Marcusson — M. Picard: Chem. Ztg. **48**, 339 (1924).
[4] H. Pöll: Petr. **28**, Asphalt u. Straßenbau VIII/IX S. 2 (1932).
[5] K. Noack: Öl und Kohle **13**, 959 (1937).
[6] W. Maaß: Petr. **28** Nr. 21, 1 (1932).
[7] A. Zwergal: Öl und Kohle **11**, 608 (1935).
[8] H. Steinbrecher — H. Kühne: Öl und Kohle **13**, 417 (1937).
[9] H. Kamptner — E. Lutzenberger: Öl und Kohle **14**, 76 (1938).

analysen durchführen. Trotz der mangelhaften chemischen Begründung haben diese Untersuchungsmethoden für die technische Beurteilung eines Asphaltes einen bedeutenden Wert. Der „ölige Anteil" („Öle", „Erdöle") ist charakteristisch für den Weichheitsgrad, die „Harze" („Erdölharze") und die „Weichasphalte" („Asphaltharze") scheinen für das Haftvermögen verantwortlich, die „Hartasphalte" bedingen vornehmlich die plastischen Eigenschaften. Hart- und Weichasphalt faßt man auch zum Begriff „Gesamtasphalt" oder „Asphaltene" zusammen, jedoch wird der letzte Name mitunter auch nur auf die Hartasphalte angewandt.

Zur elementaren Zusammensetzung der einzelnen Gruppen läßt sich allgemein sagen, daß die Hartasphalte ärmer an Wasserstoff, reicher an Schwefel sind und einen stärker ungesättigten Charakter aufweisen als die Öle. Harze und Weichasphalte stehen in ihrer Zusammensetzung zwischen beiden Gruppen. Als Beispiel mögen folgende, von R. Thurston und E. Knowles[10] gefundenen Werte dienen.

Bestandteile eines weichen mexikanischen Asphalts.

	Hart-asphalt	Weich-asphalt	Harze	Öle
Menge der Gruppe in % . .	28,0	15,7	22,0	34,0
spez. Gewicht b. 25° C . . .	1,167	0,995	0,995	0,946
C in %	79,61	82,19	82,70	85,39
H in %	7,79	10,38	10,89	11,39
S in %	8,09	8,55	5,60	4,04
Jodzahl	65	52	55	42
Glührückstand . . .	0,59	Spur	0,0	0,0

Für die Hartasphalte verschiedener Herkunft sind folgende Zahlen bekannt:

Elementare Zusammensetzung von Hartasphalten.

	C %	H %	S %	O %	Asche %
* Durchschnittswerte aus: Dtsch. Galiz. u. Russ. Asphalt	86—90	6—8,5	1,1—6,8	0,6—1,4	—
** Mex. Asph. (238 Pen) . .	79,61	7,79	8,09	3,92	0,59
** Mex. Gebl. (B+R 105° C)	81,31	7,91	7,79	2,75	0,24
** Mex. Vacuum (B+R 93°) .	79,70	7,83	8,25	3,88	0,34
** Golf Küste Gebl. (B+R 94° C)	83,99	8,26	1,70	4,80	1,25

[10] R. Thurston und E. Knowles: Ind. Eng. Chem. **28**, 88 (1936).
* Holde (3) und ** Thurston und Knowles (10).

Über die chemische Konstitution der Hartasphalte wird angenommen, daß cyklische, wahrscheinlich polycyklische Verbindungen vorliegen, da die Nitrierung verhältnismäßig leicht verläuft[11].

Dieser Schluß ist aber meines Erachtens nicht zwingend, weil die entstandenen Nitroprodukte sauren Charakter besitzen, also nicht aromatischer Natur sind. Immerhin scheint mir wegen des niedrigen Verhältnisses H/C, bei gleichzeitig verhältnismäßig niedriger Jodzahl, die cyklische Bindung durchaus wahrscheinlich zu sein. Von der Bindung des Sauerstoffs weiß man, daß nur ein kleiner Teil in sauren oder verseifbaren Gruppen vorhanden ist. Da sich die Hartasphalte weder mit Essigsäureanhydrid noch mit Magnesiumjodmethyl in erheblichem Maße umsetzen lassen, können alkoholische OH-Gruppen nicht in beträchtlicher Menge vorhanden sein[11]. Angeblich soll Phosphorpentachlorid auf Asphaltene nicht unter Bildung von Halogenverbindungen einwirken. Daraus wird auf die Abwesenheit von Keto- oder Aldehydgruppen geschlossen. Der Sauerstoff müßte demnach vorwiegend als Brückensauerstoff vorliegen, wobei die Brücken zu Ringbildungen geführt haben können. Auch der Schwefel scheint zwischen Kohlenstoffatomen eingelagert zu sein.

Oxydation von Asphalten.

Wenn schon über die Zusammensetzung des Asphalts nur dürftige chemische Kenntnisse bestehen, so sind diese noch geringer bezüglich der Vorgänge bei der Oxydation. Man weiß, daß bei Temperaturen über etwa 80° C lebhaft Sauerstoff aufgenommen wird, Wasser, Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd abgespalten werden. J. Manheimer[12] gab einige Zahlen über die physikalischen Veränderungen von Asphalt beim Blasen und einige Vermutungen über den Chemismus. Da die letzten aber in keiner Weise experimentell belegt sind, dürfen sie übergangen werden.

Ch. Holland[13] berichtet über Beobachtungen bei der Asphaltherstellung durch Oxydation. Er blies einen schweren Ohioölrückstand 4 bis 5 Tage lang, zuerst bei 240° C, später bei 340° C, und erhielt so Asphalte mit verschiedenen Erweichungspunkten. Er stellte fest, daß der Sauerstoffgehalt dieser sonst sehr verschiedenen Asphalte fast der gleiche ist, d. h., daß mit fortschreitender Oxydation keine Sauerstoffanreicherung mehr eingetreten war. Der Oxydationsprozeß vollziehe sich demnach in wesentlich anderer Art als bei der Behandlung von Destillaten mit Luft, wo der Haupteffekt immer Säurebildung sei. Da die Bromzahl in der letzten Phase der Oxydation steige, müsse die Zahl der Doppelbindungen wachsen. Die ganz erhebliche Zunahme der Konsistenz und Härte bei Herstellung von Kunstasphalten deute auf Polymerisation hin. Während der Oxydation bilde sich neben Wasser noch Schwefeldioxyd und Schwefelsäure. Ein Teil des Schwefels werde im

[11] J. Marcusson: Chem. Ztg. **39**, 581 (1915).
[12] J. Manheimer: Petr. **31**, Nr. 40, 4 (1935).
[13] Ch. Holland: Petr. Eng. **6**, Nr. 5, 33 (1935).

Asphalt zurückgehalten, sein Verhältnis zur Summe von Kohlenstoff und Wasserstoff bliebe fast unverändert. Der Schwefel werde daher nicht von den unveränderten organischen Molekülen wegoxydiert, sondern mit den ganzen Molekülen verbrannt. Bemerkenswert sei der hohe Anstieg des Stickstoffs; er zeige an, daß während des Blasens atmosphärischer Stickstoff gebunden werde.

Abwegig erscheint die Auffassung von R. Fußteig[14], daß die Oxydation von Asphalt im wesentlichen auf der Verbrennung von fein verteiltem Kohlenstoff beruhen soll, der angeblich im Asphalt vorhanden ist.

Thurston und Knowles[10] haben die Oxydation eines Asphalts und der aus ihm gewonnenen vier Gruppen sorgfältig messend verfolgt. Sie bestimmten dabei die entstandenen Mengen von Wasser und Kohlendioxyd, sowie den Sauerstoffverbrauch. Aus der Differenz schließen sie auf die Menge des von den Asphaltbestandteilen aufgenommenen Sauerstoffs. Sie fassen ihre Ergebnisse in folgenden Sätzen zusammen:

„Der Oxydationsmechanismus asphaltischer Stoffe geht auf folgenden 3 Wegen vor sich:

1. Addition von Sauerstoff, durch die unstabile Verbindungen gebildet werden, aus denen Wasser abgespalten wird, so daß ungesättigte Verbindungen entstehen, die sich polymerisieren.
2. Oxydation unter Bildung von Carboxylderivaten, aus denen Kohlendioxyd abgespalten wird, mit nachfolgender Polymerisation.
3. Abspaltung flüchtiger Oxydationsprodukte anderer Art als Wasser und Kohlendioxyd aus den oben genannten Arten von unstabilen Sauerstoffverbindungen mit nachfolgender Polymerisation."

Jedoch bemerken die Autoren selbst, daß die Oxydationsbedingungen den technisch angewandten nicht gleichen, denn die Stoffe wurden in dünner Schicht auf großen, festen Oberflächen aufgetragen und mit reinem, im geschlossenen System umlaufenden Sauerstoff behandelt. Außerdem wurde die Oxydation recht weit getrieben.

Eigene Versuche zur Oxydation von Asphalt.

Wie schon oben erwähnt, sollten in dieser Arbeit die Oxydationsvorgänge im Asphalt unter genau festgelegten, dem technischen Verfahren möglichst ähnlichen Bedingungen verfolgt, die hauptsächlichen Reaktionsprodukte gemessen und die Veränderungen in den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Asphalts festgelegt werden. In den folgenden Versuchen wird die allmähliche chemische Veränderung des Asphalts während des Blasvorganges an nacheinander abgezogenen Proben verfolgt; und zwar werden bestimmt: Die elementare Zusammensetzung, Säurezahl, Gesamtverseifbares und Jodzahl. Außerdem

[14] R. Fußteig: Asphalt und Teer **35**, 627 (1935).
[10] R. Thurston u. E. Knowles: Ind. Eng. Chem. **28**, 88 (1936).

werden die Asphaltproben in die Gruppen: Hartasphalte, Weichasphalte, Harze, Öle und Paraffin aufgeteilt. Die Gruppe der Carboide brauchte nicht berücksichtigt zu werden, da sämtliche Proben sowohl in Schwefelkohlenstoff als auch in Benzol vollständig löslich waren. Die Zusammensetzung der Gruppen wird durch Elementaranalyse bestimmt.

Von den physikalischen Konstanten werden die für die technische Anwendung wichtigen festgelegt: spezifisches Gewicht, Erweichungspunkt, Tropfpunkt, Brechpunkt, Penetration und Viskosität. Der Penetrationsindex, die Richtungskonstante und die Polhöhe der Viskosität werden errechnet.

Bei der Bestimmung der flüchtigen Produkte werden berücksichtigt: die abgetriebenen Öle (Slopöle), Wasser, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Acetylene, Merkaptane, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und die restlichen brennbaren Gase. Aus der Bestimmung der Reaktionsprodukte läßt sich die Menge des insgesamt verbrauchten Sauerstoffs berechnen und daraus annähernd die Wärmetönung des Vorgangs ableiten. Da für das technische Blasen von Asphalt Temperaturen von etwa 180° C bis 280° C angewandt werden, werden die Messungen bei diesen beiden Wärmegraden durchgeführt. Um einen Anhalt für die rein thermischen Veränderungen während des Blasprozesses zu gewinnen, wird in einem Parallelversuch die Oxydationsluft durch reinen Stickstoff ersetzt.

Rohstoffe.

Als Ausgangsstoff zum Blasen wurde ein weicher Erdölrückstand eines mexikanischen Rohöls typisch asphaltischer Basis gewählt. Dieser in folgendem nach seiner Herkunft und seiner Penetration bei 25° C M 200 genannte Ausgangsstoff besaß folgende Eigenschaften:

Elementaranalyse:

Asphalt:	C: 83,09%	H: 10,15%	S: 6,53%	O: 0,12%	Asche: 0,11%
Hartasphalt:	C: 82,37%	H: 8,26%	S: 8,85%	O: 0,00%	Asche: 0,54%
Weichasphalt:	C: 81,81%	H: 9,87%	S: 8,12%	O: 0,20%	Asche: 0,00%
Harze:	C: 82,43%	H: 9,32%	S: 8,00%	O: 0,25%	Asche: 0,00%
Öle:	C: 83,90%	H: 11,49%	S: 4,65%	O: 0,00%	Asche: 0,00%

Säurezahl	0,678;
Jodzahl	23,8;
Gesamtverseifbares . . .	1,25%
Hartasphalt	20,04%
Weichasphalt	4,02%
Harze	29,21%
Öle	46,68%
Öl DIN	35,48%
Paraffin DIN	0,49%
spez. Gewicht	1,0346;
Erweichungspunkt	41,5° C

Tropfpunkt	50,5° C
Brechpunkt	—19° C
Penetration bei 25° C	160;
Penetration bei 15° C	62:
Penetration bei 0° C	20;
Penetrationsindex	—0,5;
Viskosität bei 51° C	401 735 cst.
Viskosität bei 71° C	35 433 cst.
Viskosität bei 98,9° C	2 724 cst.
Richtungskonstante	3,54;
Polhöhe	3,55;

Dieser weiche Rückstand M 200 wird auf eine bestimmte Härte (Erweichungspunkt 72° C) geblasen. Die Härte ist gewählt, weil sie dem Erweichungspunkt eines aus demselben Rohöl und in derselben großtechnischen Anlage wie der Ausgangsstoff M 200 destillierten Rückstandes M_{12} entspricht, der folgenden Eigenschaften aufweist:

Elementaranalyse:

Asphalt:	C: 83,20%	H: 9,50%	S: 6,32%	O: 0,86%	Asche: 0,12%
Hartasphalt:	C: 81,08%	H: 7,80%	S: 10,60%	O: 0,10%	Asche: 0,42%
Weichasphalt:	C: 81,20%	H: 9,46%	S: 6,48%	O: 2,86%	Asche: 0,00%
Harze:	C: 82,81%	H: 8,31%	S: 7,08%	O: 1,80%	Asche: 0,00%
Öle:	C: 84,23%	H: 11,26%	S: 4,40%	O: 0,11%	Asche: 0,00%

Säurezahl	0,243;
Jodzahl	33,0;
Gesamtverseifbares	1,19%
Hartasphalt	26,38%
Weichasphalt	7,40%
Harze	33,08%
Öle	33,26%
Öl DIN	24,45%
Paraffin DIN	0,69%
spez. Gewicht	1,0599;
Erweichungspunkt	72,0° C
Tropfpunkt	83,5° C
Brechpunkt	+1° C
Penetration bei 0° C	1;
Penetration bei 15° C	5;
Penetration bei 25° C	12;
Penetrationsindex	+0,1;
Viskosität bei 84° C	535 494 cst.
Viskosität bei 91,2° C	220 789 cst.
Viskosität bei 98,9° C	91 304 cst.
Richtungskonstante	3,46;
Polhöhe	3,82;

Es stehen also zum Vergleich zwei Erdölrückstände von derselben Härte und aus demselben Rohöl zur Verfügung. Der Unterschied zwischen diesen beiden Produkten liegt lediglich in der Gewinnungsart. Während M_{12} durch einen reinen Destillationsvorgang auf die bestimmte Härte gebracht wurde, sind die gleich harten (bezogen auf den Erweichungspunkt) in den folgenden Versuchen erhaltenen Endprodukte durch chemische Veränderung aus dem gleichen weichen Ausgangsmaterial gewonnen. So wird ein Vergleich zwischen den Eigenschaften geblasenen und nichtgeblasenen Materials möglich. Zwar sind einige Vergleiche bereits im Schrifttum vorhanden, da sie aber alle an Materialien aufgestellt sind, die man wegen Unähnlichkeit nicht vergleichen darf, haben sie wenig Wert.

Vorrichtung zum Blasen des Asphalts.

In den Abbildungen 1 bis 4 ist die Vorrichtung dargestellt. Die zum Blasen verwendete Preßluft wird durch einen Strömungsmesser, eine Präzisionsgasuhr und durch einen geräumigen Trockenturm, der mit Natronkalk und Calciumchlorid gefüllt ist, dem Blasegefäß zugeführt. Zur Vereinfachung der Zeichnung ist ein zwischengeschalteter zweiter gleicher Turm, der nur zur Kontrolle vollständiger Luftreinigung diente,

Abbildung I

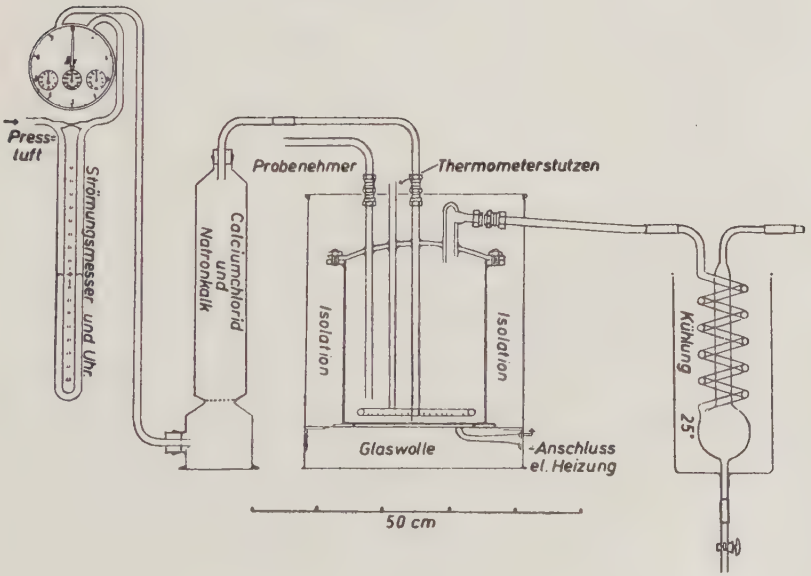


Abbildung II

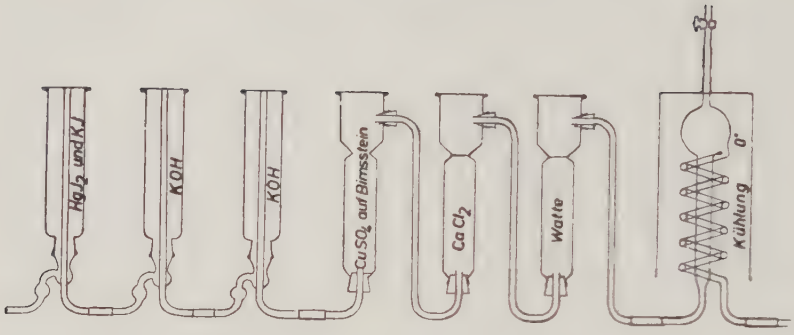


Abbildung III

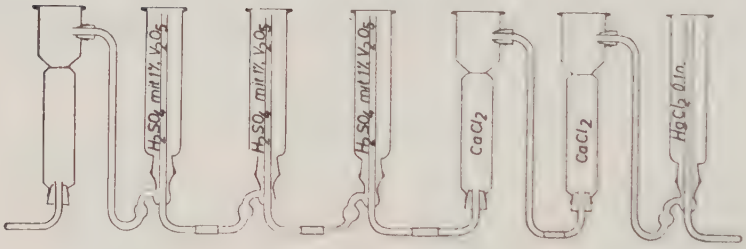
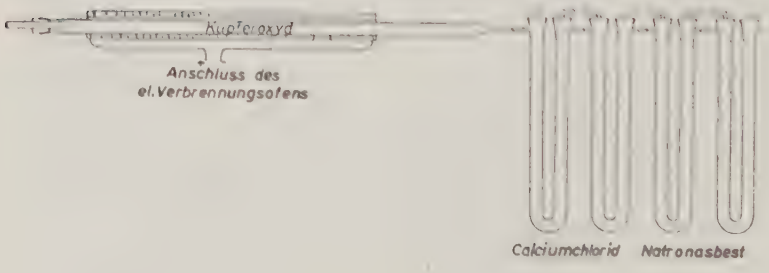


Abbildung IV



nicht in der Abbildung dargestellt. Das Blasegefäß besteht aus einem mit einem dicht schließenden Deckel versehenen Eisenblechzylinder von 10 Liter Rauminhalt. Die Luft wird durch ein Rohr von 8 mm lichter Weite zugeführt, das unten in einen mit vielen kleinen Löchern versehenen Ring übergeht. Eine bis fast auf den Boden reichende, unten geschlossene Metallhülse dient als Thermometerstutzen. Ein drittes Rohr, das außen mit einem (nicht gezeichneten) Hahn versehen ist, wird zum Probenehmen benutzt. Die Gase ziehen durch einen weiten, auf dem Deckel sitzenden Stutzen ab. Das ganze Blasegefäß ist in einen großen Blechtopf eingesetzt; der 5 cm breite Zwischenraum ist zwecks Wärmeschutzes mit Schlackenwolle gefüllt. Die Heizung geschieht durch ein Gitter aus Chromnickeldraht, das sich unter dem Boden des Blasegefäßes befindet und bis zu 800 Watt aufnehmen kann. An das Blasegefäß sind zwei wassergekühlte Vorlagen aus Glas angeschlossen, die mit Ablaßhähnen versehen sind und in Metallbechern stehen. Die Kühlung erfolgt im ersten Gefäß durch Wasser von etwa 25° C, im zweiten durch ein Gemisch von Wasser und Eis. In diesen Vorlagen wird der Wasserdampf aus den Gasen so weit niedergeschlagen, daß die folgenden Leitungen trocken bleiben. Außerdem wird ein Teil des Slopöls gewonnen. Der Rest des Öles wird aber als Nebel weitergeführt, da die Prallwirkung in den Spiralen nicht zur vollständigen Abscheidung genügt. Die Nebel werden in dem folgenden, mit Watte gefüllten Turm restlos zerstört; nur in den untersten Schichten der Watte ist während des Betriebes Öl zu erkennen, das oben abströmende Gas ist völlig klar.

Da die Kühlung des Gases in den Vorlagen nur bis etwa 0° C erfolgt, enthält es noch erhebliche Mengen von Wasser, die durch zwei Chlorcalciumtürme (in der Zeichnung übersichtshalber nur einer) abgefangen werden. Die Bestimmung erfolgt durch Auswägen der Türme; der zweite Turm zeigte nie eine Gewichtszunahme. Zum Abfangen des Schwefelwasserstoffes ist der folgende Turm mit Bimsstein gefüllt, der vorher mit Kupfersulfatlösung getränkt und bei 150° C unter Minderdruck getrocknet ist. Die Menge des Schwefelwasserstoffs wird durch die Gewichtszunahme festgestellt. Die sauren Bestandteile des Gases werden nun in zwei mit 5 n Kalilauge gefüllten Waschflaschen abgefangen. Die nähere Untersuchung der entstehenden Lösung wird unten eingehend dargestellt. Zur Prüfung auf Acetylene und Merkaptane sind die beiden folgenden Waschflaschen mit Kalium-Quecksilberjodidlösung, bzw. mit Merkurichloridlösung gefüllt. Es sei hier vorweg bemerkt, daß an diesen Stellen niemals Niederschläge auftraten. Das Gas wird dann wieder getrocknet und zur Absorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch drei Waschflaschen geleitet, die mit Vanadin-Schwefelsäure gefüllt sind. Zwischen diesen und der abschließenden Verbrennungsapparatur ist noch ein Sicherheitsturm zur Abscheidung eventueller Schwefelsäurespritzer eingeschaltet. Die Apparatur ist in dieser Form auf Grund zahlreicher Vorversuche entwickelt. Anfangs befriedigten unter anderem die Waschflaschen nicht, weil sie einerseits eine hinreichende Durchlässigkeit für die großen Gasmengen und andererseits ein gutes Wasch-

vermögen haben mußten. Am besten bewährten sich die Spezialwaschflaschen von Greiner und Friedrichs*.

An Stelle der Verbrennungsapparatur wurden zum Abfangen der flüchtigsten Bestandteile anfangs Waschflaschen mit Aceton angewendet, die mit fester Kohlensäure auf etwa —80° C abgekühlt wurden. Die gelösten Gase wurden nach Beendigung des Versuchs durch Destillation und Auswaschen mit Wasser vom Aceton abgetrennt und verbrannt. Bei dieser Anordnung bestand aber keine Gewähr für die vollständige Erfassung der brennbaren Produkte.

Ausführung des Blasens von Asphalt.

Die Durchführung der Versuche sei an Hand einer bei 280° C durchgeführten Oxydation, dem Versuch A, beschrieben. Soweit bei den übrigen Messungen andere Bedingungen gewählt wurden, sei dies anschließend dargestellt.

In das geöffnete, aus dem Isoliermantel entfernte Blasegefäß wurden 5 kg Asphalt M_{200} eingefüllt und unter stetem Rühren vorsichtig erwärmt, bis der durch die Anwesenheit von Gasen und Wasserspuren entstehende zähe Schaum vollständig beseitigt war. Dieses Anheizen und Ausrühren des offenen Blasegefäßes war notwendig, weil sonst beim Erhitzen des in die Apparatur eingeschalteten Blasegefäßes der Schaum in die Ableitungen trat und diese beim Abkühlen verstopfte. Nach dem Entgasen des Asphalts wurde das Gefäß mit dem Deckel dicht verschlossen und in den Mantel eingesetzt. Die Zwischeräume wurden mit Schlackenwolle gefüllt und die Anschlüsse hergestellt.

Die zum Blasen nötige Luft wurde einer Preßluftleitung entnommen und zunächst durch ein automatisches Ventil auf konstanten Druck reduziert. Durch einen Hahn ließ sich dann mit Hilfe des Strömungsmessers die gewünschte Geschwindigkeit gleichmäßig einregeln. Zwar wäre es möglich gewesen, die im Versuch aufgewandte Gesamtluftmenge aus der Strömungsmessung und der Versuchszeit zu errechnen. Doch habe ich es vorgezogen, eine genaue Bestimmung durch die nachgeschaltete Präzisionsgasuhr vorzunehmen. Von 864 mm Druck in der mit Wasser gefüllten Uhr sind bei 22° C 20 mm für den Wasserdampfdruck abzuziehen, so daß die Messung unter 844 mm Hg-Druck erfolgte. Insgesamt wurden durchgesetzt 1995 Liter Luft entsprechend 417,0 Liter = 0,596 kg Sauerstoff. Diese Menge wurde so gewählt, weil sie einem großtechnisch üblichen Durchsatz, nämlich 40 bis 50 m^3 Tonne und Stunde entspricht. Die Blasezeit betrug 520 Minuten. Nach den gegebenen Zahlen ist der tatsächlich angewandte Durchsatz hier 46,9 m^3 Tonne und Stunde.

Das Blasen begann, nachdem der Asphalt auf 280° C angeheizt war. Durch Vorversuche war festgestellt, mit welcher elektrischen Leistung diese Temperatur gehalten werden konnte. Die folgenden

* Nur für die erste mit Vanadin-Schwefelsäure gefüllte Waschflasche wählt man zweckmäßig einen einfachen geräumigen Typ, weil hier bei längerer Blasezeit viel Schaum auftritt.

Daten zeigen, daß bei einem gleichmäßigen Stromverbrauch von 170 Watt im Heizgitter die Temperatur des Asphalts langsam und regelmäßig von 280° C bis 283° C stieg.

Zeit in Stunden:	0	2	4	6	8	8,5
Temperatur:	280	280,5	281	282	282,8	283

Diese Reihe gewinnt an Interesse durch den Vergleich mit einer entsprechenden Reihe, die ich beim Blasen mit Stickstoff an Stelle von Luft fand:

Zeit in Stunden:	0	2	4	6	8
Temperatur:	280	280	280,1	280	280,1

Die elektrische Leistung betrug hier: 194 Watt.

Zunächst sieht man, daß die Stromleistung im zweiten Falle bei gleicher Temperatur erheblich größer war*, was darin begründet ist, daß die Oxydationswärme fehlte. Außerdem steigt im ersten Falle die Temperatur stetig, wenn auch nicht stark. Dies legt den Schluß nahe, daß die Oxydation allmählich etwas schneller wird und dann in der Zeiteinheit mehr Wärme liefert. Jedoch ist der Beweis hierfür nicht ganz schlüssig, weil durch das Probenehmen die Asphaltmenge während des Versuches geändert wurde, und so die Verhältnisse nicht streng vergleichbar geblieben sind.

Da nach den Vorversuchen eine Gesamtblasezeit von etwa 8 Stunden zu erwarten war, wurden in Abständen von je 2 Stunden Proben entnommen, und zwar jeweils etwa 50 g zum Ausspülen des Rohres und etwa 200 g Probe.

Der am Ende der Apparatur befindliche elektrische Ofen wurde nicht während des ganzen Versuches, sondern nur zeitweise eingeschaltet.

Der Versuch B wurde bei 180° C durchgeführt. Auch hier zeigte sich wie beim Versuch A eine allmähliche Temperaturerhöhung während des Blasens, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Zeit in Stunden:	0	10	20	30	40	50
Temperatur:	180	181	182	183	184	185

Die elektrische Leistung betrug 112 Watt.

Da in Vorversuchen festgestellt war, daß die Blasezeit bei dieser Temperatur etwa 50 Stunden betrug, wurden die Proben in Abständen von 6 Stunden gezogen, und zwar insgesamt 10. Mit Rücksicht auf den größeren Verbrauch an Untersuchungsmaterial wurde die Einwaage zu 6 kg gewählt. Die Messung der Luftmenge in der Gasuhr erfolgte wieder unter einem Druck von 844 mm Hg. Diesmal wurden 12,93 m^3 Luft entsprechend 2,703 m^3 = 3,57 kg Sauerstoff durchgesetzt. Der Durchsatz betrug also: 40,7 m^3/Tonne und Stunde.

Die Absorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurde von

---

* Außerdem war in dem Versuch mit Stickstoff das Gas vorgewärmt, der Wärmeaufwand also tatsächlich noch größer (siehe S. 18).

der Mitte des Versuches ab durch heftiges Schäumen der Schwefelsäurewaschflaschen gestört. Daher mußten dann die Flaschen entfernt werden. Nicht vollkommen war ferner die Bestimmung der brennbaren Gase. Im Versuch B, der zeitlich A vorausging, verwandte ich nämlich noch tiefgekühltes Aceton zur Absorption (siehe S. 16).

Der Versuch C sollte zeigen, welche Veränderung der Asphalt durch Wärme, in Abwesenheit von Sauerstoff, erleidet. Er wurde bei 280° C mit Stickstoff durchgeführt. Das Gas wurde vor dem Einleiten in das Blasegefäß durch einen auf 300° C befindlichen Gasüberhitzer vorgewärmt, um das Fehlen der Reaktionswärme einigermaßen auszugleichen. Der Gasdurchsatz wurden ebenso gewählt wie im Versuch A. Da nur die Veränderung des Asphalts selbst festgestellt werden sollte, konnte auf das Abfangen der flüchtigen Bestandteile, mit Ausnahme des Öls, verzichtet werden. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurde das Blasen so lange betrieben, bis die gleiche Menge von Öl abgetrieben war wie bei Versuch A. Dies dauerte etwa 500 Minuten, also nicht ganz so lange wie bei A. Der Grund für die zeitliche Verkürzung liegt darin, daß die Ölkonzentration im Asphalt bei C am Schluß größer und daher der Partialdruck etwas höher ist als bei A.

Untersuchung der Reaktionsprodukte.

Versuch A.

Flüchtige Bestandteile:

Slopöl: Das in den beiden gekühlten Vorlagen gesammelte Öl wurde abgelassen, vom Wasser getrennt und mit dem aus dem folgenden Wattefilter extrahierten Öl vereinigt. Die Menge und die Eigenschaften waren folgende:

Menge: 350 g = 7% der Einwaage.
Spez. Gewicht: 0,9395 bei 20° C;
C: 83,35% H: 11,65% S: 4,06% O: 0,94%

Molekulargewicht nach Rast[15]	396;
Jodzahl nach Hanus[16]:	23,6;
Säurezahl:	4,423;
Gesamtverseifbares:	12,28%
Farbe:	schwarz.

Zur Bestimmung der Säurezahl wurden hier, wie in den folgenden Versuchen, 5 g Substanz in 10 cm³ Benzol gelöst, mit 50 cm³ neutralem Alkohol gemischt, 24 Stunden verschlossen im Dunkeln stehen gelassen, vom Rückstand abgegossen und mit 1/10 n alkoholischer Kalilauge titriert. Als Indikator diente Alkaliblau.

Das Gesamtverseifbare wurde immer in folgender Weise bestimmt: 10 g Substanz wurden in etwa dem doppelten Volumen Benzol heiß gelöst und mit 10 g Kieselgur versetzt. Die nach dem Abtreiben des

[15] Rast: B. 55, 1051, 3727 (1922).
[16] Holde: „Kohlenwasserstofföle und Fette", VII. Aufl.

Benzols auf dem Wasserbad hinterbliebene Masse wurde in einen Schliffkolben gegeben und nach Zugabe von 100 cm^3 Kißlingscher Lauge (1000 cm^3 Wasser, 1000 cm^3 Alkohol, 56 g Kalilauge) 20 Minuten am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen und Filtrieren wurde ein aliquoter Teil der Lösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt und mit Chloroform erschöpfend ausgezogen. Der nach dem Abdampfen des Chloroforms hinterbliebene Rückstand galt als Verseifbares.

Wasser: Aus den beiden Vorlagen wurden nach dem Abtrennen des Öls 15,32 g Wasser erhalten. Der erste Trockenturm zeigte eine Gewichtszunahme von 14,45 g, der zweite keine. Gesamtmenge des Wassers: 29,77 g = 0,95% der Einwaage.

Schwefelwasserstoff: Das auf Bimsstein aufgetragene Kupfersulfat war schwarz bis bräunlich gefärbt und hatte an Gewicht um 3,5 g = 0,07% der Einwaage zugenommen.

Saure Bestandteile: Durch die beiden Waschflaschen mit Kalilauge waren abgefangen: Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und die übrigen sauren Bestandteile. Die gesamte Lösung von ursprünglich 200 cm^3 5 n Kalilauge wurde auf 500 cm^3 aufgefüllt. Nun wurden: 1. durch Titration von Proben mit Salzsäure die Gesamtsäuren bestimmt, und 2. Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd in folgender Weise ermittelt: 100 cm^3 der Kalilauge wurde in einen doppelt tubulierten, mit einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter versehenen Kolben gefüllt. An das obere Ende des Rückflußkühlers waren hintereinander zwei mit Kalilauge gefüllte Kaliapparate angeschlossen. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Erhitzen gab die siedende Lösung Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd an die Kaliapparate ab. Der letzte Rest an diesen Gasen ließ sich durch einen Luftstrom überführen. Dies einfache Verfahren birgt einen kleinen Fehler. Der Gasstrom tritt mit soviel Wasserdampf beladen in die Kaliapparate ein, wie es dem Sättigungszustand bei seiner Temperatur entspricht. Der Dampfdruck der Kalilauge aber ist geringer. Es wird also etwas Wasserdampf absorbiert. 1 Liter wasserdampfgesättigte Luft enthält bei 20° C 17,3 mg Wasser. Die Gewichtszunahme der Kaliapparate betrug 1,41 g. Da weniger als 1 Liter Luft zum Spülen verwendet wurde und die Temperatur des Gases sicher unter 20° C lag, kann der methodische Fehler nicht über 1% des Gesamtwertes liegen. 3. Es wurde das Schwefeldioxyd direkt bestimmt, und zwar einerseits in der aus dem Blaseversuch herrührenden Kalilauge und andererseits in der Lauge aus den Kaliapparaten. Die Lösungen wurden jeweils mit Wasserstoffsuperoxyd aufgekocht und die entstandene Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Die Ergebnisse, berechnet auf die gesamte Kalilauge des Blaseversuchs, waren folgende:
in den Kaliapparaten:

1.	Gesamtsäuren:	0,162 g-Äquivalente
2.	CO_2+SO_2:	5,86 g
3.	SO_2:	0,21 g
also	CO_2:	5,65 g = 0,128 g-Äquivalente

in den Waschflaschen:

$SO_2 + H_2SO_4$ als SO_2: 1,53 g = 0,024 g-Äquivalente

Die erhebliche Differenz zwischen der Schwefeldioxydmenge in den Kaliapparaten und in den Waschflaschen zeigt, daß der größere Teil des Schwefeldioxyds bereits während des Blasens zu Schwefelsäure oxydiert sein muß. Die sauren Bestandteile, die nicht Kohlendioxyd oder Sauerstoffverbindungen des Schwefels waren, betrugen 0,01 g-Äquivalent, aus den Differenzen der obigen Zahlen berechnet, waren also sehr gering.

Acetylene und Merkaptane: In den mit Quecksilberlösungen gefüllten Waschflaschen hätten sich die Acetylene und, soweit hier noch vorhanden, die Merkaptane in Form fester Verbindungen ausscheiden müssen. Jedoch blieben die Lösungen während des Versuchs unverändert. Acetylene waren also nicht anwesend. Merkaptane hätten allerdings auf Grund ihrer schwach sauren Eigenschaften vielleicht auch schon in der davor befindlichen Kalilauge absorbiert werden können. In diesem Falle hätten sie sich beim Ansäuern der Kalilauge durch den Geruch und bei größeren Mengen durch Ausscheidung unlöslicher Substanz bemerkbar machen müssen. Da dies nicht geschah, können sie nicht in beträchtlichem Maße vorhanden gewesen sein.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe: Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurden durch die Gewichtszunahme der mit Vanadin-Schwefelsäure gefüllten Waschflaschen bestimmt. Ihre Menge betrug: 4,3 g = 0,08% der Einwaage.

Übrige brennbare Gase: Die brennbaren Gase, die in der Abluft der Vanadin-Schwefelsäure-Waschflaschen noch vorhanden waren, wurden, wie schon erwähnt, in diesem Versuch durch Verbrennen erfaßt. Der Ofen wurde im ganzen dreimal eingeschaltet: Zu Anfang des Blasens 40 Minuten, in der Mitte 25 Minuten und am Schluß 30 Minuten lang.

Die Ergebnisse waren folgende.

Kohlenstoff und Wasserstoff in den brennbaren Gasen:

Versuchs-abschnitt:	Dauer min.	CO_2 g	H_2O g	H:C	C je h	H je h
Anfang	40	1,8558	1,4720	3,90	0,7680	0,2450
Mitte	25	1,1504	0,9350	3,99	0,7530	0,2495
Ende	30	1,3868	1,0950	3,86	0,7560	0,2434
Durchschnitt:					0,7590	0,2460

Kohlenstoff in 520 Minuten: 6,57 g
Wasserstoff in 520 Minuten: 2,13 g
Kohlenstoff und Wasserstoff in 520 Minuten: 8,70 g = 0,174%

Asphalt:

Über die verwendeten Methoden zur chemischen Untersuchung des Asphalts ist oben unter Slopöl (siehe S. 18 f.) das Nötige gesagt. Für die Aufteilung des Asphalts in Gruppen verwendete ich in dieser Arbeit im allgemeinen die Methode von H. Kamptner und E. Lutzenberger[9]. Im Falle des Versuches A bestimmte ich zum Vergleich außerdem die entsprechenden Werte nach dem Absorptionsverfahren von W. Maaß[6]. Dabei benutzte ich folgende Vorschriften.

Arbeitsmethode nach H. Kamptner und E. Lutzenberger.

a) Bestimmung des Hart- und Weichasphalts:

10 g Asphalt werden in eine ½-Liter-Flasche eingewogen und durch Erwärmen an den Wandungen in dünner Schicht verteilt. Nach dem völligen Erkalten werden 300 ccm Dioxan zugegeben und bis zur Lösung auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Man läßt über Nacht bei 0° C stehen und filtriert dann durch ein Schwarzbandfilter. Der Rückstand wird in der Flasche und auf dem Filter mit eisgekühltem Dioxan ausgewaschen. Man wäscht zweckmäßig häufig mit möglichst kleinen Flüssigkeitsmengen, so daß man mit 200 ccm Waschflüssigkeit zu einem weitgehend farblosen Filtrat gelangt. Das Gesamtfiltrat enthält den Harzölanteil. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird mit dem Filter in die den dioxanunlöslichen Rückstand enthaltende Flasche gegeben, mit 50 ccm Diäthyläther kurz aufgekocht, bis 20° C abgekühlt und durch ein Schwarzbandfilter filtriert. Der auf diese Weise auf dem Filter verbleibende Rückstand, der Hartasphalt, wird dreimal mit je 10 ccm Äther (20° C) ausgewaschen. Die Rückstandsreste in der Flasche werden mit Benzol gelöst, die Lösung wird in den Extraktionsapparat gegeben und das Filter extrahiert. Das Lösungsmittel wird in einer gewogenen Schale im Vakuum abgedampft, der Rückstand wird gewogen und als „Hartasphalt" angegeben. Das Ätherfiltrat wird unter Rückgewinnung des größten Teiles des verwendeten Äthers eingeengt und dann in eine gewogene Schale übergeführt; der Rest des Äthers wird im Vakuum vertrieben. Der als „Weichasphalt" erhaltene Rückstand wird gewogen.

b) Bestimmung des Harzöles, Harzes und Öles:

Das den Harzölanteil enthaltende Dioxanfiltrat wird durch Vakuumdestillation eingeengt, wobei der Hauptteil des Dioxans zurückgewonnen wird. Der Rest wird in einem Rundkolben von 250 ccm Inhalt gegeben und das Lösungsmittel im inerten Gasstrom im Vakuum abgetrieben, wobei sich der Kolben in einem Ölbad von 125 bis 135° C befindet. Der noch heiße Harzölanteil wird nach völliger Entfernung des Dioxans in eine gewogene Schale gegossen, der Rest wird mit Diäthyläther quantitativ nachgespült. Der Äther wird erst auf dem Wasserbad und dann im Vakuum vertrieben. Durch Wägung wird die Menge des „Harzölanteils" bestimmt. Zur weiteren Aufteilung in Öl und Harz wird eine Einwaage von 5 g des Harzölanteiles in einem Scheidetrichter in 40 ccm Petroläther (Siedegrenzen 30/50° C) gelöst und mit 5 ccm Nitrobenzol bei Zimmertemperatur (20° C) versetzt, gut durchgeschüttelt und bei —15° C der Trennung überlassen. Nach etwa einer Stunde kann eine mehr oder weniger große Extraktmenge abgelassen werden. Dasselbe wird nach Zusatz weiterer 5 ccm Nitrobenzol und ein drittes Mal mit 2,5 ccm Nitrobenzol wiederholt. Nach beendeter Raffination wird das Raffinat (Petrolätherlösung) in eine gewogene Glasschale gegeben, der Petroläther und die geringen Mengen gelösten Nitrobenzols im Vakuum verdampft (CO_2) und gewogen: „Öle". Die in einem Meßzylinder vereinigten Nitrobenzolextrakte werden ebenfalls in eine gewogene Schale gegeben. Das Nitrobenzol wird im Vakuum im CO_2-Strom auf der Heizplatte abgedampft und gewogen: „Harze".

An zwei Stellen wurde von der vorstehenden Arbeitsmethode der

Originalarbeit etwas abgewichen: 1. Dioxan zersetzt sich und enthält daher 10% Äthylenacetol[17]. Um nun hier keine Streuungen zu erhalten, wurde nur eine ganz bestimmte, ständig frisch destillierte Fraktion Dioxan von 100,5° C bis 101,0° C benutzt. 2. Die Bestimmung des Weichasphalts durch Herauslösen mit heißem Äther aus dem Gesamtasphalt führte nicht zu übereinstimmenden und konstanten Werten. Es wurde beobachtet, daß der heiße Äther aus dem Gesamtasphalt Stoffe löste, die beim Erkalten wieder ausfielen. Je nach dem Zeitpunkt des Filtrierens wurden nun verschieden hohe Werte erhalten. Um dies abzustellen, wurde der Weichasphalt mit kaltem Äther bei Zimmertemperatur (20° C) aus dem Gesamtasphalt durch heftiges Schütteln herausgelöst. Es ergaben sich so für den Weichasphalt zwar niedere Werte, aber sie hatten den Vorteil, gut übereinzustimmen und konstant zu sein. Es wurden bei der Aufteilung immer zwei Parallelbestimmungen ausgeführt; die in den Tabellen angegebenen Werte sind Mittelwerte.

Arbeitsmethode nach W. Maaß:

A. Hartasphaltbestimmung:

Ein Gramm Asphalt wird am Rückflußkühler bei mäßiger Wärme in 44 ccm Normalbenzin gelöst und 24 Stunden lang im Dunkeln stehen gelassen. Dann wird filtriert und einige Male mit kaltem Normalbenzin nachgewaschen. Der Niederschlag wird mit Filter in eine Extraktionshülse gegeben und mit den gesammelten Waschflüssigkeiten so lange extrahiert, bis der Hartasphalt frei von öligen Anteilen ist; dies dauert etwa 12 Stunden. Man tauscht nun den Kolben, der die Normalbenzinlösung von Öl, Harz und Weichasphalt enthält, gegen den ersten Kolben, an dessen Wandungen von der Einwaage her die mit Normalbenzin gewaschenen Hartasphalte haften, in den dann etwa 50 ccm Benzol gegeben wurden, aus und bringt durch Extraktion den gesamten Hartasphalt in Lösung. Die Benzollösung wird dann in eine gewogene Schale gegeben, das Benzol auf dem Wasserbad abgedampft, die Schale bei 105° C getrocknet und zurückgewogen. Man erhält so die „Hartasphalte".

B. Raffinierte ölige Anteile:

Die Normalbenzinlösung, das Filtrat der Hartasphaltbestimmung, wird nun mit 25 g Bleicherde versetzt, geschüttelt und durch eine Extraktionshülse filtriert. Die Bleicherde wird dann erschöpfend extrahiert, ungefähr 12 Stunden lang. Nach Abdampfen des Normalbenzins und Trocknen bei 105° C können die „öligen Anteile" ausgewogen werden.

C. Weichasphalt:

Ein Gramm Asphalt wird bei Zimmertemperatur in 25 ccm Diäthyläther gelöst. Unter langsamem Eintropfen aus einer Bürette setzt man nun unter ständigem Schütteln 12,5 ccm Alkohol (96%ig) zu. Nach 5stündigem Stehen bei 15° C wird rasch filtriert und mit einem Gemisch Alkohol-Äther (1 : 2) gut ausgewaschen. Der Rückstand wird in Benzol gelöst, das Lösungsmittel in einer gewogenen Schale abgedampft, die Schale bei 105° C getrocknet und zurückgewogen. Von diesem Wert wird der bereits festgestellte Gehalt an Hartasphalten subtrahiert. Man erhält so die Menge „Weichasphalt".

D. Harze:

Nachdem der Gehalt an Hartasphalt, öligen Anteilen und Weichasphalt ermittelt ist, stellt der Gehalt an Harzen die an 100% fehlende Menge dar*.

[17] Ullmanns Enz. II. Aufl., Bd. 3, 696.

* Die nach dieser Methode erhaltenen Werte wurden bei den nun folgenden Ergebnissen mit E. M. gekennzeichnet.

In vorliegender Arbeit wurde auf Vorschlag von W. Maaß bei der Gewinnung der raffinierten öligen Anteile an Stelle von Bleicherde Aktivkohle verwendet.

Soweit Paraffinbestimmungen vorgenommen wurden, geschah dies nach der Vorschrift DIN 1995. Nach derselben Vorschrift wurden das spezifische Gewicht, der Erweichungspunkt (Ring und Kugel), der Tropfpunkt (Ubbelohde), der Brechpunkt (Fraaß) und die Penetration bestimmt. Die Berechnung des Penetrationsindexes geschah nach Pfeiffer—van Doormaal[18]. Zur Ermittlung der Viskosität benutzte ich ein Präzisions-Viskosimeter nach Höppler, mit einem angeschlossenen Ultra-Thermostaten. Die Richtungskonstante und die Polhöhe der Viskosität ließen sich aus dem Temperatur-Viskosität-Blatt nach Ubbelohde[19] ermitteln.

Es folgen nun die Untersuchungsergebnisse der Asphaltproben:

Probe 1 (Nach 2 Stunden Blasen)

Asphalt:	C: 82,84%	H: 9,99%	S: 6,41%	O: 0,64%	Asche: 0,12%
Hartasphalt:	C: 82,28%	H: 8,27%	S: 8,81%	O: 0,13%	Asche: 0,51%
Weichasphalt:	C: 81,83%	H: 9,83%	S: 8,11%	O: 0,23%	Asche: 0,00%
Harze:	C: 82,19%	H: 8,74%	S: 7,88%	O: 1,19%	Asche: 0,00%
Öle:	C: 83,86%	H: 11,50%	S: 4,58%	O: 0,06%	Asche: 0,00%

Säurezahl	0,610;		
Jodzahl	26,4;		
Gesamtverseifbares	1,59%		
Hartasphalt	23,38%;	23,25%	E. M. 16,41%
Weichasphalt	6,37%	6,66%	18,57%
Harze	27,45%	27,19%	16,82%
Öle	43,10%	43,02%	48,20%
Öle DIN	34,91%		
Paraffin DIN	1,10%		
Spez. Gewicht	1,0379;		
Erweichungspunkt Ball u. Ring	48,0° C		
Tropfpunkt	62,0° C		
Brechpunkt	—15,5° C		
Penetration b. 0° C	9;		
Penetration b. 15° C	31;		
Penetration b. 25° C	75;		
Penetrationsindex	—0,4; —0,6;		
Viskosität b. 62,0° C	329 617 Centistok		
Viskosität b. 78,3° C	47 560 „		
Viskosität b. 98,9° C	6 039 „		
Richtungskonstante	3,58;		
Polhöhe	3,80;		

[18] Pfeiffer — van Doormaal: Kolloid Zeitschrift 76, 95 (1936).
[19] Ubbelohde: Zur Viscosimetrie. 2. Aufl. 1936.

Probe 2 (Nach 4 Stunden Blasen)

Asphalt:	C: 82,69%	H: 9,66%	S: 6,33%	O: 1,20%	Asche: 0,12%
Hartasphalt:	C: 82,22%	H: 7,79%	S: 8,76%	O: 0,75%	Asche: 0,48%
Weichasphalt:	C: 81,58%	H: 9,79%	S: 8,04%	O: 0,59%	Asche: 0,00%
Harze:	C: 81,90%	H: 8,64%	S: 7,78%	O: 1,68%	Asche: 0,00%
Öle:	C: 83,77%	H: 11,39%	S: 4,45%	O: 0,39%	Asche: 0,00%

Säurezahl	0,549		
Jodzahl	28,6;		
Gesamtverseifbares	1,08%		
Hartasphalt	24,98%	24,90%	E. M. 19,76%
Weichasphalt	7,68%	7,76%	18,19%
Harze	27,60%	27,66%	17,67%
Öle	39,74%	39,84%	44,38%
Öle DIN		32,68%	
Paraffin DIN		1,79%	
Spez. Gewicht	1,0411;		
Erweichungspunkt Ball u. Ring	54,5° C		
Tropfpunkt	70,0° C		
Brechpunkt	—13,0° C		
Penetration b. 0° C	5,5;		
Penetration b. 15° C	22;		
Penetration b. 25° C	42;		
Penetrationsindex	+0,1; —0,5;		
Viskosität b. 70° C	305 433 Centistok		
Viskosität b. 83,2° C	65 701 „		
Viskosität b. 98,9° C	15 423 „		
Richtungskonstante	3,33;		
Polhöhe	3,25;		

Probe 3 (Nach 6 Stunden Blasen)

Asphalt:	C: 82,59%	H: 9,60%	S: 6,21%	O: 1,49%	Asche: 0,11%
Hartasphalt:	C: 82,16%	H: 7,75%	S: 8,74%	O: 0,94%	Asche: 0,41%
Weichasphalt:	C: 81,49%	H: 9,73%	S: 7,99%	O: 0,79%	Asche: 0,00%
Harze:	C: 81,61%	H: 8,56%	S: 7,73%	O: 2,10%	Asche: 0,00%
Öle:	C: 83,63%	H: 11,28%	S: 3,85%	O: 1,24%	Asche: 0,00%

Säurezahl	0,539;		
Jodzahl	30,5;		
Gesamtverseifbares	0,96%		
Hartasphalt	26,53%	26,58%	E. M. 20,20%
Weichasphalt	8,30%	8,28%	19,70%
Harze	27,59%	27,41%	16,68%
Öle	37,85%	37,80%	43,42%
Öle DIN	32,56%		
Paraffin DIN	2,21%		
Spez. Gewicht	1,0452;		

Erweichungspunkt Ball u. Ring	62,5° C
Tropfpunkt	77,5° C
Brechpunkt	—11,0° C
Penetration b. 0° C	2;
Penetration b. 15° C	12;
Penetration b. 25° C	25;
Penetrationsindex	+0,2; ±0;
Viskosität b. 77,5° C	384 739 Centistok
Viskosität b. 87,6° C	114 773 „
Viskosität b. 98,9° C	36 255 „
Richtungskonstante	3,38;
Polhöhe	3,49;

Probe 4 (Nach 8 Stunden Blasen)

Asphalt:	C: 82,40%	H: 9,44%	S: 6,12%	O: 1,94%	Asche: 0,10%
Hartasphalt:	C: 82,12%	H: 7,70%	S: 8,70%	O: 1,13%	Asche: 0,35%
Weichasphalt:	C: 81,46%	H: 9,59%	S: 7,95%	O: 1,00%	Asche: 0,00%
Harze:	C: 81,49%	H: 8,46%	S: 7,67%	O: 2,38%	Asche: 0,00%
Öle:	C: 83,55%	H: 11,23%	S: 3,71%	O: 1,51%	Asche: 0,00%

Säurezahl	0,463;		
Jodzahl	31,6;		
Gesamtverseifbares	0,96%		
Hartasphalt	28,64%	28,88%	E. M. 21,63%
Weichasphalt	7,65%	7,73%	19,33%
Harze	27,79%	27,91%	16,84%
Öle	35,84%	35,66%	42,20%
Öle DIN	29,50%		
Paraffin DIN	2,72%		
Spez. Gewicht	1,0488;		
Erweichungspunkt Ball u. Ring	71,0° C		
Tropfpunkt	87,5° C		
Brechpunkt	—9,0° C		
Penetration b. 0° C	1,5;		
Penetration b. 15° C	9;		
Penetration b. 25° C	17;		
Penetrationsindex	0,9; 0,6;		
Viskosität b. 87,5° C	489 777 Centistok		
Viskosität b. 93,0° C	244 637 „		
Viskosität b. 98,9° C	124 639 „		
Richtungskonstante	3,25;		
Polhöhe	3,30;		

Endprobe A (Nach 8½ Stunden Blasen)

Asphalt:	C: 82,33%	H: 9,28%	S: 6,10%	O: 2,18%	Asche: 0,11%
Hartasphalt:	C: 82,10%	H: 7,55%	S: 8,69%	O: 1,29%	Asche: 0,37%
Weichasphalt:	C: 81,25%	H: 9,57%	S: 7,92%	O: 1,26%	Asche: 0,00%

Harze: C: 81,43% H: 8,26% S: 7,65% O: 2,66% Asche: 0,00%
Öle: C: 83,52% H: 11,22% S: 3,66% O: 1,60% Asche: 0,00%

Säurezahl	0,437;		
Jodzahl	32,0;		
Gesamtverseifbares	1,09%		
Hartasphalt	29,47%	29,95%	E. M. 23,64%
Weichasphalt	7,64%	7,39%	18,56%
Harze	28,20%	28,44%	16,29%
Öle	34,87%	34,61%	41,51%
Öle DIN	27,82%		
Paraffin DIN	3,00%		
Spez. Gewicht	1,0500;		
Erweichungspunkt Ball u. Ring	73,0° C		
Tropfpunkt	91,0° C		
Brechpunkt	—7,0° C		
Penetration b. 0° C	1;		
Penetration b. 15° C	8;		
Penetration b. 25° C	14;		
Penetrationsindex	1,0; 0,7;		
Viskosität b. 91,0° C	490 308 Centistok		
Viskosität b. 94,9° C	304 445 „		
Viskosität b. 98,9° C	189 758 „		
Richtungskonstante	3,43;		
Polhöhe	3,83;		

Versuch B:

Flüchtige Bestandteile:

Slopöl: Aus den gekühlten Vorlagen wurde der Anteil a), aus dem Wattefilter der Anteil b) des Slopöls gewonnen. Die Mengen und Eigenschaften waren folgende:

a) Menge: 35,87 g
spez. Gewicht: 0,9474 bei 20° C
C: 83,21% H: 11,57% S: 4,74% O: 0,48%
Molekulargewicht: 252;
Jodzahl: 23,0;
Säurezahl: 2,63;
Gesamtverseifbares: 4,45%
Farbe: schwarz;

b) Menge: 55,91 g
spez. Gewicht: 0,9325 bei 20° C
C: 82,41% H: 11,05% S: 6,28% O: 0,26%
Molekulargewicht: 329;
Jodzahl: 24,5;
Säurezahl: 2,62;
Gesamtverseifbares: 3,86%
Farbe: hellgelb.

Die Gesamtmenge Slopöl betrug 91,78 g = 1,53% der Einwaage.

Wasser: Aus den beiden gekühlten Vorlagen wurden 7,19 g Wasser erhalten, der Trockenturm zeigte eine Gewichtszunahme von 60,95 g. Insgesamt fielen also 68,14 g oder 1,13% der Einwaage an.

Schwefelwasserstoff: Schwefelwasserstoff war nur in Spuren im Abgas vorhanden, denn nur die untersten Schichten des mit Kupfersulfat überzogenen Bimssteins waren leicht grau-braun gefärbt. Die Gewichtszunahme des Turmes betrug 0,10 g = 0,002% der Einwaage.

Saure Bestandteile: Die Bestimmung des Kohlendioxyds, des Schwefeldioxyds und der übrigen sauren Bestandteile in der Kalilauge der Kalilaugewaschflaschen geschah in der gleichen Weise wie beim Versuch A (siehe S. 19 f.). Die Ergebnisse, berechnet auf die gesamte Kalilauge des Blaseversuchs B, waren folgende:

1. Gesamtsäuren: 0,215 g-Äquivalente
2. CO_2+SO_2: 8,78 g

in den Kaliapparaten

3. SO_2: 0,08 g
also CO_2: 8,70 g = 0,198 g-Äquivalente

in den Waschflaschen

$SO_2+H_2SO_4$ als SO_2: 0,08 g = 0,001 g-Äquivalent.

Die sauren Bestandteile, die nicht Kohlendioxyd oder Sauerstoffverbindungen des Schwefels waren, betrugen 0,016 g Äquivalente, aus den Differenzen der obigen Zahlen berechnet, waren also auch in diesem Blaseversuch sehr gering.

Acetylene und Merkaptane: Acetylene und Merkaptane konnten nicht festgestellt werden.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe: Weil, wie schon oben erwähnt (siehe S. 17) die Absorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Vanadin-Schwefelsäure unterbrochen werden mußte, können hier keine quantitativen Angaben gemacht werden. Es wurde lediglich festgestellt, daß beim Verdünnen der Schwefelsäure aus nur einer Waschflasche 1,5 g ätherlöslicher, fester Harze ausgeschieden wurden.

Übrige brennbare Gase: Die übrigen brennbaren Gase konnten aus den oben angegebenen Gründen (siehe S. 18) ebenfalls nicht quantitativ bestimmt werden.

Asphalt:

Die Asphaltproben wurden nach den gleichen Methoden, wie beim Versuch A angegeben, untersucht. Die Ergebnisse sind folgende:

Probe 1 (Nach 7 Stunden Blasen)

Asphalt:	C: 83,03%	H: 10,12%	S: 6,50%	O: 0,24%	Asche: 0,11%
Hartasphalt:	C: 82,28%	H: 8,12%	S: 8,63%	O: 0,46%	Asche: 0,51%

Weichasphalt:	C: 81,81%	H: 9,82%	S: 7,94%	O: 0,43%	Asche: 0,00%
Harze:	C: 82,00%	H: 9,13%	S: 7,95%	O: 0,82%	Asche: 0,00%
Öle:	C: 83,80%	H: 11,47%	S: 4,62%	O: 0,11%	Asche: 0,00%

Säurezahl	0,650;
Jodzahl	24,4
Gesamtverseifbares	1,20%
Hartasphalt	21,58%
Weichasphalt	4,40%
Harze	28,89%
Öle	45,30%
Öle DIN	34,82%
Paraffin DIN	0,50%
Spez. Gewicht	1,0357;
Erweichungspunkt Ball u. Ring	44,5° C
Tropfpunkt	53,0° C
Brechpunkt	—19,0° C
Penetration b. 0° C	17,5;
Penetration b. 15° C	42;
Penetration b. 25° C	103;
Penetrationsindex	—0,7;
Viskosität b. 53° C	690 103 Centistok
Viskosität b. 72,5° C	58 911 „
Viskosität b. 98,9° C	5 547 „
Richtungskonstante	3,33;
Polhöhe	3,13;

Probe 2 (Nach 13 Stunden Blasen)

Asphalt:	C: 82,86%	H: 10,09%	S: 6,48%	O: 0,36%	Asche: 0,11%
Hartasphalt:	C: 81,81%	H: 7,93%	S: 8,48%	O: 1,29%	Asche: 0,49%
Weichasphalt:	C: 81,80%	H: 9,56%	S: 7,65%	O: 0,99%	Asche: 0,00%
Harze:	C: 81,81%	H: 8,92%	S: 7,76%	O: 1,51%	Asche: 0,00%
Öle:	C: 83,71%	H: 11,42%	S: 4,60%	O: 0,27%	Asche: 0,00%

Säurezahl	0,698;
Jodzahl	25,0;
Gesamtverseifbares	1,19%
Hartasphalt	22,42%
Weichasphalt	4,66%
Harze	28,62%
Öle	44,37%
Öle DIN	34,63%
Paraffin DIN	1,31%
Spez. Gewicht	1,0372;
Erweichungspunkt Ball u. Ring	47,0° C
Tropfpunkt	58,5° C
Brechpunkt	—18,5° C
Penetration b. 0° C	16;

Penetration b. 15° C	38;
Penetration b. 25° C	87;
Penetrationsindex	—0,2; —0,7;
Viskosität b. 59° C	1 142 056 Centistok
Viskosität b. 76,4° C	134 247 „
Viskosität b. 98,9° C	7 231 „
Richtungskonstante	3,39;
Polhöhe	3,30;

Probe 3 (Nach 19 Stunden Blasen)

Asphalt:	C: 82,86%	H: 9,95%	S: 6,48%	O: 0,61%	Asche: 0,10%
Hartasphalt:	C: 81,50%	H: 7,82%	S: 8,44%	O: 1,77%	Asche: 0,47%
Weichasphalt:	C: 81,71%	H: 9,41%	S: 7,35%	O: 1,53%	Asche: 0,00%
Harze:	C: 81,54%	H: 8,89%	S: 7,63%	O. 1,94%	Asche: 0,00%
Öle:	C: 83,63%	H: 11,40%	S: 4,37%	O: 0,60%	Asche: 0,00%

Säurezahl	0,682;
Jodzahl	25,9;
Gesamtverseifbares	1,42%
Hartasphalt	23,65%
Weichasphalt	5,27%
Harze	28,33%
Öle	42,88%
Öle DIN	34,48%
Paraffin DIN	1,64%
Spez. Gewicht	1,0382;
Erweichungspunkt Ball u. Ring	51,0° C
Tropfpunkt	61,5° C
Brechpunkt	—18,0° C
Penetration b. 0° C	12;
Penetration b. 15° C	33;
Penetration b. 25° C	73;
Penetrationsindex	+0,3; ±0;
Viskosität b. 62,0° C	546 948 Centistok
Viskosität b. 78,2° C	75 293 „
Viskosität b. 98,9° C	10 655 „
Richtungskonstante	3,35;
Polhöhe	3,27;

Probe 4 (Nach 25 Stunden Blasen)

Asphalt:	C: 82,77%	H: 9,82%	S: 6,40%	O: 0,90%	Asche: 0,11%
Hartasphalt:	C: 81,32%	H: 7,76%	S: 8,30%	O: 2,19%	Asche: 0,43%
Weichasphalt:	C: 81,55%	H: 9,39%	S: 7,17%	O: 1,99%	Asche: 0,00%
Harze:	C: 81,43%	H: 8,87%	S: 7,61%	O: 2,09%	Asche: 0,00%
Öle:	C: 83,60%	H: 11,34%	S: 4,22%	O: 0,84%	Asche: 0,00%

Säurezahl	0,675;
Jodzahl	26,5;

Gesamtverseifbares	1,21%
Hartasphalt	25,91%
Weichasphalt	4,91%
Harze	28,15%
Öle	41,17%
Öle DIN	33,61%
Paraffin DIN	2,16%
Spez. Gewicht	1,0390;
Erweichungspunkt Ball u. Ring	54,0° C
Tropfpunkt	65,0° C
Brechpunkt	—17,5° C
Penetration b. 0° C	10;
Penetration b. 15° C	28;
Penetration b. 25° C	59;
Penetrationsindex	+0,5; +0,1;
Viskosität b. 65,0° C	581 299 Centistok
Viskosität b. 80,1° C	89 437 „
Viskosität b. 98,9° C	14 889 „
Richtungskonstante	3,37;
Polhöhe	3,34;

Probe 5 (Nach 31 Stunden Blasen)

Asphalt:	C: 82,77%	H: 9,76%	S: 6,31%	O: 1,05%	Asche: 0,11%
Hartasphalt:	C: 81,16%	H: 7,74%	S: 8,29%	O: 2,40%	Asche: 0,41%
Weichasphalt:	C: 81,43%	H: 9,29%	S: 7,09%	O: 2,19%	Asche: 0,00%
Harze:	C: 81,26%	H: 8,83%	S: 7,55%	O: 2,36%	Asche: 0,00%
Öle:	C: 83,55%	H: 11,20%	S: 3,96%	O: 1,29%	Asche: 0,00%

Säurezahl	0,601;	
Jodzahl	27,5;	
Gesamtverseifbares	1,55%	
Hartasphalt	26,59%	26,75%
Weichasphalt	5,05%	4,97%
Harze	27,57%	27,65%
Öle	40,97%	40,85%
Öle DIN	33,52%	
Paraffin DIN	2,32%	
Spez. Gewicht	1,0428;	
Erweichungspunkt Ball u. Ring	58,0° C	
Tropfpunkt	67,5° C	
Brechpunkt	—17,0° C	
Penetration b. 0° C	9;	
Penetration b. 15° C	23;	
Penetration b. 25° C	48;	
Penetrationsindex	0,7; 0,1;	
Viskosität b. 68,0° C	727 938 Centistok	
Viskosität b. 82,0° C	124 814 „	

Viskosität b. 98,9° C	22 388	„
Richtungskonstante	3,38;	
Polhöhe	3,43;	

Probe 6 (Nach 37 Stunden Blasen)

Asphalt:	C: 82,32%	H: 9,74%	S: 6,31%	O: 1,51%	Asche: 0,12%
Hartasphalt:	C: 81,02%	H: 7,71%	S: 8,27%	O: 2,59%	Asche: 0,41%
Weichasphalt:	C: 81,28%	H: 9,26%	S: 6,91%	O: 2,55%	Asche: 0,00%
Harze:	C: 81,20%	H: 8,80%	S: 7,50%	O: 2,50%	Asche: 0,00%
Öle:	C: 83,51%	H: 11,11%	S: 3,90%	O: 1,48%	Asche: 0,00%

Säurezahl	0,532;	
Jodzahl	28,1;	
Gesamtverseifbares	1,44%	
Hartasphalt	27,01%	26,71%
Weichasphalt	6,73%	6,93%
Harze	26,46%	26,74%
Öle	39,82%	39,64%
Öle DIN	33,00%	
Paraffin DIN	2,50%	
Spez. Gewicht	1,0433;	
Erweichungspunkt Ball u. Ring	62,5° C	
Tropfpunkt	71,0° C	
Brechpunkt	—17,0° C	
Penetration b. 0° C	8;	
Penetration b. 15° C	19;	
Penetration b. 25° C	40;	
Penetrationsindex	1,0; 1,0;	
Viskosität b. 71,0° C	853 074 Centistok	
Viskosität b. 83,8° C	165 243	„
Viskosität b. 98,9° C	33 235	„
Richtungskonstante	3,44;	
Polhöhe	3,64;	

Probe 7 (Nach 43 Stunden Blasen)

Asphalt:	C: 82,12%	H: 9,64%	S: 6,21%	O: 1,93%	Asche: 0,10%
Hartasphalt:	C: 80,87%	H: 7,70%	S: 8,18%	O: 2,85%	Asche: 0,40%
Weichasphalt:	C: 81,16%	H: 9,18%	S: 6,75%	O: 2,91%	Asche: 0,00%
Harze:	C: 81,13%	H: 8,75%	S: 7,40%	O: 2,72%	Asche: 0,00%
Öle:	C: 83,47%	H: 11,06%	S: 3,72%	O: 1,75%	Asche: 0,00%

Säurezahl	0,446;	
Jodzahl	28,5;	
Gesamtverseifbares	1,38%	
Hartasphalt	27,29%	27,15%
Weichasphalt	6,41%	6,45%
Harze	25,53%	26,03%

Öle	40,78%	40,56%
Öle DIN	32,67%	
Paraffin DIN	2,68%	
Spez. Gewicht	1,0438;	
Erweichungspunkt Ball u. Ring	66,0° C	
Tropfpunkt	74,8° C	
Brechpunkt	—16,5° C	
Penetration b. 0° C	7,5;	
Penetration b. 15° C	18;	
Penetration b. 25° C	35;	
Penetrationsindex	1,4; 1,3;	
Viskosität b. 75,0° C	1 057 499 Centistok	
Viskosität b. 86,1° C	248 629	„
Viskosität b. 98,9° C	58 278	„
Richtungskonstante	3,51;	
Polhöhe	3,88;	

Probe 8 (Nach 47 Stunden Blasen)

Asphalt:	C: 81,96%	H: 9,59%	S: 6,09%	O: 2,25%	Asche: 0,11%
Hartasphalt:	C: 80,61%	H: 7,69%	S: 8,16%	O: 3,15%	Asche: 0,39%
Weichasphalt:	C: 81,05%	H: 9,02%	S: 6,69%	O: 3,24%	Asche: 0,00%
Harze:	C: 81,04%	H: 8,75%	S: 7,28%	O: 2,93%	Asche: 0,00%
Öle:	C: 83,45%	H: 10,97%	S: 3,32%	O: 2,26%	Asche: 0,00%

Säurezahl	0,373;	
Jodzahl	29,0;	
Gesamtverseifbares	1,63%	
Hartasphalt	28,38%	28,26%
Weichasphalt	8,21%	8,29%
Harze	25,07%	24,91%
Öle	38,45%	38,65%
Öle DIN	32,10%	
Paraffin DIN	2,94%	
Spez. Gewicht	1,0431;	
Erweichungspunkt Ball u. Ring	68,1° C	
Tropfpunkt	77,9° C	
Brechpunkt	—16,0° C	
Penetration b. 0° C	7;	
Penetration b. 15° C	17;	
Penetration b. 25° C	31;	
Penetrationsindex	1,6; 1,4;	
Viskosität b. 78,0° C	1 163 123 Centistok	
Viskosität b. 87,8° C	324 732	„
Viskosität b. 98,9° C	89 195	„
Richtungskonstante	3,32;	
Polhöhe	3,47;	

Probe 9 (Nach 49 Stunden Blasen)

Asphalt:	C: 81,27%	H: 9,55%	S: 5,82%	O: 3,25%	Asche: 0,11%
Hartasphalt:	C: 80,35%	H: 7,66%	S: 8,10%	O: 3,51%	Asche: 0,38%
Weichasphalt:	C: 80,83%	H: 8,93%	S: 6,55%	O: 3,69%	Asche: 0,00%
Harze:	C: 80,98%	H: 8,63%	S: 7,11%	O: 3,28%	Asche: 0,00%
Öle:	C: 83,40%	H: 10,81%	S: 3,11%	O: 2,68%	Asche: 0,00%

Säurezahl	0,380;	
Jodzahl	29,9;	
Gesamtverseifbares	1,78%	
Hartasphalt	28,86%	29,02%
Weichasphalt	8,09%	7,77%
Harze	24,44%	24,70%
Öle	38,90%	38,53%
Öle DIN	30,17%	
Paraffin DIN	3,09%	
Spez. Gewicht	1,0428;	
Erweichungspunkt Ball u. Ring	70,0° C	
Tropfpunkt	81,0° C	
Brechpunkt	—15,5° C	
Penetration b. 0° C	6,5;	
Penetration b. 15° C	16,5;	
Penetration b. 25° C	30;	
Penetrationsindex	1,8; 1,6;	
Viskosität b. 81,0° C	943 000 Centistok	
Viskosität b. 89,5° C	321 123	„
Viskosität b. 98,9° C	109 307	„
Richtungskonstante	3,37;	
Polhöhe	3,55;	

Endprobe B (Nach 52 Stunden Blasen)

Asphalt:	C: 81,08%	H: 9,48%	S: 5,69%	O: 3,63%	Asche: 0,12%
Hartasphalt:	C: 80,06%	H: 7,65%	S: 8,11%	O: 3,81%	Asche: 0,37%
Weichasphalt:	C: 80,68%	H: 8,88%	S: 6,51%	O: 3,93%	Asche: 0,00%
Harze:	C: 80,86%	H: 8,50%	S: 6,93%	O: 3,71%	Asche: 0,00%
Öle:	C: 83,34%	H: 10,74%	S: 2,93%	O: 2,99%	Asche: 0,00%

Säurezahl	0,376;	
Jodzahl	30,5;	
Gesamtverseifbares	1,54%	
Hartasphalt	29,74%	29,46%
Weichasphalt	8,78%	8,96%
Harze	24,52%	24,28%
Öle	37,00%	37,28%
Öle DIN	28,85%	
Paraffin DIN	3,31%	
Spez. Gewicht	1,0434;	
Erweichungspunkt Ball u. Ring	72,0° C	

Tropfpunkt	83,5° C
Brechpunkt	—15,0° C
Penetration b. 0° C	6;
Penetration b. 15° C	16;
Penetration b. 25° C	28;
Penetrationsindex	2,0; 1,8;
Viskosität b. 84,0° C	817 351 Centistok
Viskosität b. 91,2° C	328 005 „
Viskosität b. 98,9° C	131 939 „
Richtungskonstante	3,50;
Polhöhe	3,93;

Versuch C:

Flüchtige Bestandteile:

Slopöl: Die Destillation wurde so lange betrieben, bis 350 g Slopöl übergetrieben waren.

Die übrigen flüchtigen Produkte wurden nicht bestimmt.

Asphalt:

Von dem bei diesem Versuch erhaltenen Asphalt, dem Endprodukt C, wurden nur einige Härteteste gemacht:

Erweichungspunkt	50,0° C
Tropfpunkt	61,5° C
Penetration bei 0° C	8;
Penetration bei 15° C	33;
Penetration bei 25° C	80;
Penetrationsindex	±0;

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Zur besseren Übersicht seien die wichtigsten Ergebnisse der Bestimmungen kurz in Tabellen und Kurven zusammengefaßt.

Tabelle I

Die Reaktionsprodukte.

	Versuch A	Versuch B
Slopöl	7,00%	1,53%
Wasser	0,595%	1,13%
Schwefelwasserstoff	0,07%	0,002%
Kohlendioxyd	0,113%	0,145%
Schwefeldioxyd	0,03%	0,001%
übrige saure Bestandteile	0,01 g-Äquival.	0,016 g-Äquival.
Merkaptane	keine	keine
Acetylene	keine	keine
ungesättigte Kohlenwasserstoffe	0,085%	nicht bestimmt
gesättigte Kohlenwasserstoffe	0,174%	nicht bestimmt

Tabelle II

Eigenschaften der Stoffe des Versuchs A.

	M_{200}	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	End-probe A
spez. Gewicht	1,0346	1,0379	1,0411	1,0452	1,0488	1,0500
Erweichungspunkt . .	41,5	48,0	54,5	62,5	71,0	73,0
Tropfpunkt	50,5	62,0	70,0	77,5	87,5	91,0
Brechpunkt	—19,0	—15,5	—13,0	—11,0	—9,0	—7,0
Penetration bei 0° C .	20	9	5,5	2	1,5	1
Penetration bei 15° C .	62	31	22	12	9	8
Penetration bei 25° C .	160	75	42	25	17	14
Penetrationsindex . .	—0,4	—0,5	—0,2	+0,1	+0,7	+1,0
Viskosität bei 98,9° . .	2724 cst	6039	15423	36255	124639	189758cst
Richtungskonstante . .	3,54	3,58	3,33	3,38	3,25	3,43
Polhöhe	3,55	2,80	3,25	3,49	3,30	3,83
Säurezahl	0,678	0,610	0,549	0,539	0,463	0,437
Gesamtverseifbares . .	1,25	1,59	1,08	0,96	0,96	1,09
Jodzahl	23,8	26,4	28,6	30,5	31,6	32,0
Hartasphalt	21,36	23,32	24,94	26,55	28,76	29,71
Weichasphalt	4,63	6,51	7,72	8,29	7,69	7,52
Harze	26,97	27,32	27,63	27,50	27,85	28,32
Öle	47,12	43,06	39,79	37,83	35,75	34,74
Öl DIN	35,48	34,91	32,68	32,56	29,50	27,82
Paraffin DIN	0,49	1,10	1,79	2,21	2,72	3,00

Kurve I:

Gruppenaufteilung aus Versuch A.

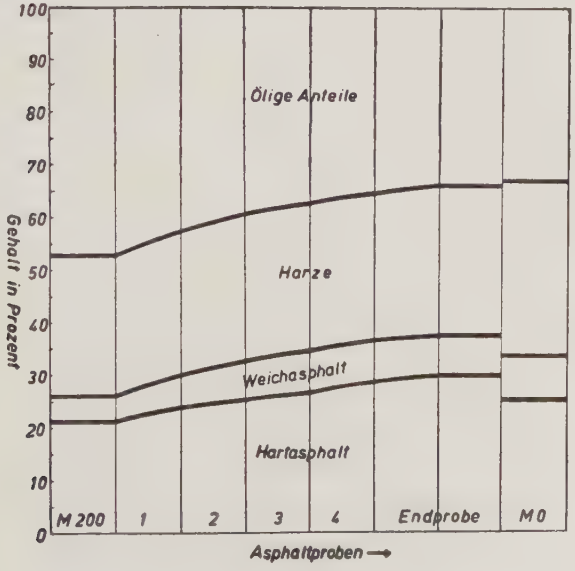


Tabelle III

Elementaranalysen des Versuchs A.

		M_{200}	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	End-probe A
Asphalt	C %	83,09	82,84	82,69	82,59	82,40	82,44
	H %	10,15	9,99	9,66	9,60	9,44	9,28
	S %	6,53	6,41	6,33	6,21	6,12	6,10
	O %	0,12	0,64	1,20	1,49	1,94	2,18
	Asche %	0,11	0,12	0,12	0,11	0,10	0,11
Hartasphalt	C %	82,37	82,28	82,22	82,16	82,12	82,10
	H %	8,27	8,27	7,79	7,75	7,70	7,55
	S %	8,85	8,81	8,76	8,74	8,70	8,69
	O %	0,00	0,13	0,75	0,94	1,13	1,29
	Asche %	0,54	0,51	0,48	0,41	0,35	0,37
Weichasphalt	C %	81,81	81,83	81,58	81,49	81,46	81,25
	H %	9,87	9,83	9,79	9,73	9,59	9,57
	S %	8,12	8,11	8,04	7,99	7,95	7,92
	O %	0,20	0,23	0,59	0,79	1,00	1,26
	Asche %	—	—	—	—	—	—
Harze	C %	82,43	82,19	81,90	81,61	81,49	81,43
	H %	9,32	8,74	8,64	8,56	8,46	8,26
	S %	8,00	7,88	7,78	7,73	7,67	7,65
	O %	0,25	1,19	1,68	2,10	2,38	2,66
	Asche %	—	—	—	—	—	—
Öle	C %	83,90	83,86	83,77	83,63	83,55	83,52
	H %	11,49	11,50	11,39	11,28	11,23	11,22
	S %	4,65	4,58	4,45	3,85	3,71	3,66
	O %	0,00	0,06	0,39	1,24	1,51	1,60
	Asche %	—	—	—	—	—	—

Kurve II: Gruppenaufteilung aus Versuch B.

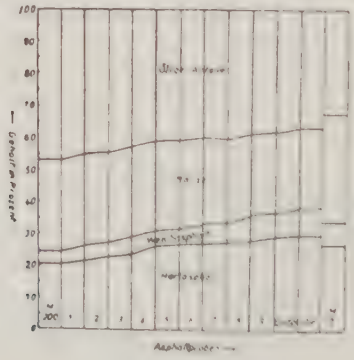


Tabelle IV

Eigenschaften der Stoffe des Versuchs B.

	M_{200}	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6	Probe 7	Probe 8	Probe 9	Endprodukt B
Spez. Gewicht	1,0346	1,0357	1,0372	1,0382	1,0390	1,0428	1,0433	1,0438	1,0431	1,0428	1,0434
Erweichungspunkt	41,5	44,5	47,0	51,0	54,0	58,0	62,5	66,0	68,1	70,0	72,0
Tropfpunkt	50,5	53,0	58,5	61,5	65,0	67,5	71,0	74,8	77,9	81,0	83,5
Brechpunkt	—19,0	—19,0	—18,5	—18,0	—17,5	—17,0	—17,0	—16,5	—16,0	—15,5	—15,0
Penetration bei 0° C	20	17,5	16	12	10	9	8	7,5	7	6,5	6
Penetration bei 15° C	62	42	38	33	28	23	19	18	17	16,5	16
Penetration bei 25° C	160	103	87	73	59	48	40	35	31	30	28
Penetrationsindex	—0,5	—0,7	—0,5	+0,1	+0,3	+0,5	+1,0	+1,3	+1,5	+1,7	+1,9
Viskosität bei 98,9° C	2724	5547	7231	10656	14 889	22 388	33 235	58 278	89 195	109 307	131 940
Richtungskonstante	3,54	3,33	3,39	3,35	3,37	3,38	3,44	3,51	3,32	3,37	3,50
Polhöhe	3,55	3,13	3,30	3,27	3,34	3,43	3,64	3,88	3,47	3,55	3,93
Säurezahl	0,678	0,650	0,698	0,682	0,675	0,601	0,532	0,446	0,373	0,380	0,376
Gesamtverseifbares	1,25	1,20	1,19	1,42	1,21	1,55	1,44	1,38	1,63	1,78	1,54
Jodzahl	23,8	24,4	25,0	25,9	26,5	27,5	28,1	28,5	29,0	29,9	30,5
Hartasphalt	20,04	21,58	22,42	23,65	25,91	26,67	26,86	27,22	28,32	28,94	29,60
Weichasphalt	4,02	4,40	4,66	5,27	4,91	5,01	6,83	6,43	8,25	7,93	8,87
Harze	29,21	28,89	28,62	28,33	28,15	27,61	26,60	25,78	24,99	24,57	24,40
Öle	46,68	45,30	44,37	42,88	41,17	40,91	39,73	40,67	38,55	38,72	37,14
Öl DIN	35,48	34,82	34,63	34,48	33,61	33,52	33,00	32,67	32,10	30,17	28,85
Paraffin DIN	0,49	0,50	1,31	1,64	2,16	2,32	2,50	2,68	2,94	3,09	3,31

Tabelle V

Elementaranalysen des Versuchs B.

		M_{200}	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6	Probe 7	Probe 8	Probe 9	Endprodukt B
Asphalt	C %	83,09	83,03	82,96	82,86	82,77	82,77	82,32	82,12	81,96	81,27	81,08
	H %	10,15	10,12	10,09	9,95	9,82	9,76	9,74	9,64	9,59	9,55	9,48
	S %	6,53	6,50	6,48	6,48	6,40	6,31	6,31	6,21	6,09	5,82	5,69
	O %	0,12	0,24	0,36	0,61	0,90	1,05	1,51	1,93	2,25	3,25	3,63
	Asche %	0,11	0,11	0,11	0,10	0,11	0,11	0,12	0,10	0,11	0,11	0,12
Hartasphalt	C %	82,37	82,28	81,81	81,50	81,32	81,16	81,02	80,87	80,61	80,35	80,06
	H %	8,26	8,12	7,93	7,82	7,76	7,74	7,71	7,70	7,69	7,66	7,65
	S %	8,85	8,63	8,48	8,44	8,30	8,29	8,27	8,18	8,16	8,10	8,11
	O %	0,00	0,46	1,29	1,77	2,19	2,40	2,59	2,85	3,15	3,51	3,81
	Asche %	0,54	0,51	0,49	0,47	0,43	0,41	0,41	0,40	0,39	0,38	0,37
Weichasphalt	C %	81,81	81,81	81,80	81,71	81,55	81,43	81,28	81,16	81,05	80,83	80,68
	H %	9,87	9,82	9,56	9,41	9,39	9,29	9,26	9,18	9,02	8,93	8,88
	S %	8,12	7,94	7,65	7,35	7,17	7,09	6,91	6,75	6,69	6,55	6,51
	O %	0,20	0,43	0,99	1,53	1,99	2,19	2,55	2,91	3,24	3,69	3,93
	Asche %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Harze	C %	82,43	82,00	81,81	81,54	81,43	81,26	81,20	81,13	81,04	80,38	80,86
	H %	9,32	9,13	8,96	8,89	8,87	8,83	8,80	8,75	8,75	8,63	8,50
	S %	8,00	7,95	7,76	7,63	7,61	7,55	7,50	7,40	7,28	7,11	6,93
	O %	0,25	0,92	1,51	1,94	2,09	2,36	2,50	2,72	2,93	3,28	3,71
	Asche %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Öle	C %	83,90	83,80	83,71	83,63	83,60	83,55	83,51	83,47	83,45	83,40	83,34
	H %	11,49	11,47	11,42	11,40	11,34	11,20	11,11	11,06	10,97	10,81	10,74
	S %	4,65	4,62	4,60	4,37	4,22	3,96	3,90	3,72	3,32	3,11	2,93
	O %	0,00	0,11	0,27	0,60	0,84	1,29	1,48	1,75	2,26	2,68	2,99
	Asche %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle VI

Eigenschaften der Ausgangsstoffe und Endprodukte.

		M_{200}	Endprodukt A	Endprodukt B	M_{12}
Spez. Gewicht		1,0346	1,0500	1,0434	1,0599
Asche		0,11	0,11	0,12	0,12
Erweichungspunkt		41,5	73,0	72,0	72,0
Tropfpunkt		50,5	91,0	83,5	83,5
Brechpunkt		—19,0	—7,0	—15,0	+1,0
Differenz Tropfp.—Brechp.		69,5	98,0	98,5	82,5
„ Erwchp.—Tropfp.		9,0	18	11,5	11,5
Penetration bei 0° C		20	1	6	1
Penetration bei 15° C		62	8	16	5
Penetration bei 25° C		160	14	28	12
Penetrationsindex		—0,5	+1,0	+1,9	+0,1
Viskosität bei 98,9° C		2724	189 758	131 940	91 304
Richtungskonstante		3,54	3,43	3,50	3,46
Polhöhe		3,55	3,83	3,93	3,82
Jodzahl		23,8	32,0	30,5	33,0
Säurezahl		0,678	0,437	0,376	0,243
Gesamtverseifbares		1,25	1,09	1,54	1,19
Paraffin		0,49	3,00	3,31	0,69
Hartasphalt		20,04	29,71	29,60	26,38
Weichasphalt		4,02	7,52	8,87	7,40
Harze		29,21	28,32	24,40	33,08
Öle		46,68	34,74	37,14	33,26
Öl DIN		35,48	27,82	28,85	24,45
Asphalt	C %	83,09	82,33	81,08	83,20
	H %	10,15	9,28	9,48	9,50
	S %	6,53	6,10	5,69	6,32
	O %	0,12	2,18	3,63	0,86
	Asche %	0,11	0,11	0,12	0,12
Hartasphalt	C %	82,37	82,10	80,06	81,08
	H %	8,26	7,55	7,65	7,80
	S %	8,85	8,69	8,11	10,60
	O %	0,00	1,29	3,81	0,10
	Asche %	0,54	0,37	0,37	0,42
Weichasphalt	C %	81,81	81,25	80,68	81,20
	H %	9,87	9,57	8,88	9,46
	S %	8,12	7,92	6,51	6,48
	O %	0,20	1,26	3,93	2,86
	Asche %	0,00	0,00	0.00	0,00

		M_{200}	Endprodukt A	Endprodukt B	M_{12}
Harze	C %	82,43	81,43	80,86	82,81
	H %	9,32	8,26	8,50	8,31
	S %	8,00	7,65	6,93	7,08
	O %	0,25	2,66	3,71	1,80
Öle	C %	83,90	83,52	83,34	84,23
	H %	11,49	11,22	10,74	11,26
	S %	4,65	3,66	2,93	4,40
	O %	0,00	1,60	2,99	0,11

Besprechung der Ergebnisse.

Aus den Mengen und den elementaren Zusammensetzungen der beim Versuch A angefallenen Produkte ergibt sich, wie die Elemente durch den Blasevorgang verteilt worden sind.

Wichtig ist zunächst, wie sich das Verhältnis von H/C verschoben hat, weil hieraus Vorstellungen über den durchschnittlichen Sättigungsgrad eines Kohlenstoffatoms gewonnen werden können. Im ursprünglichen Asphalt M_{200} ist das Atomverhältnis H/C = 1,467; im Endprodukt dagegen = 1,352. Es ist also eine relative Verarmung an Wasserstoff eingetreten. Die Ursachen dafür sind zum Teil physikalischer, zum Teil chemischer Art. Einerseits ist Slopöl abdestilliert worden, das verhältnismäßig wasserstoffreich ist. Rechnet man den Wasserstoff und den Kohlenstoff des Slopöls zu den entsprechenden Mengen des geblasenen Asphalts und setzt man dann die Summen von Wasserstoff und Kohlenstoff ins Verhältnis, so kommt man nach Division durch die Atomgewichte zu H/C = 1,380.

Durch den physikalischen Vorgang des Abdestillierens ist also das Verhältnis H/C nur wenig verändert; der Hauptgrund für die Verarmung an Wasserstoff liegt in den chemischen Vorgängen, bei denen zum Teil Wasserstoff aboxydiert wurde, zum Teil wasserstoffreiche Gase abgespalten wurden. Woraus diese abgespaltenen Gase im einzelnen bestehen, läßt sich (abgesehen von den nicht nennenswerten Mengen Schwefelwasserstoff) nicht sagen. Das atomare Verhältnis von H zu C ist in den brennbaren Gasen 1 : 3,92, also nahezu 1 : 4. Daher liegt die Vermutung nahe, daß in den Gasen im wesentlichen Methan enthalten war. Ebenso gut aber ist es möglich, ja sogar noch wahrscheinlicher, daß ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe mit Wasserstoff vorhanden war.

Bessere Aufschlüsse über den Ablauf des Blaseprozesses gibt die Bilanz des verbrauchten Sauerstoffs:

Sauerstoffbilanz im Versuch A.

Reaktionsprodukte	enthalten g-Atome O	enthalten % des Gesamtverbrauchs an O
H_2O	1,65	20,8
CO_2	0,26	3,3
SO_2	0,05	0,6
Slopöl	0,20	2,6
Asphalt	5,80	72,7

Es liegt nahe, den Chemismus der Oxydation von Asphalt so zu deuten, daß der Sauerstoff vornehmlich zur Bildung von Carboxylgruppen verbraucht wird. Hierfür spricht vor allem, daß durch Einwirkung von Luft auf Paraffine bei mäßigen Temperaturen, namentlich in Gegenwart von Katalysatoren, reichlich Fettsäuren gebildet werden, sogar in solchem Maße, daß dies Verfahren bekanntlich neuerdings zur Fettsäureherstellung benutzt wird. Daß nicht allein reine Paraffine, sondern auch schwere Erdöldestillate bei Oxydation durch Luft Säuren bilden, ist auch bekannt; so zeigen Schmieröle beim Gebrauch in warmen Maschinen wachsende Säure- und Verseifungszahlen. Andererseits ist aber bekannt, daß diese Zahlen beim Blasen von Erdölrückständen unter den dabei üblichen Bedingungen nicht steigen, sondern eher kleiner werden. Um die Theorie der primären Bildung von Carbonsäuren aufrechterhalten zu können, muß daher die Hilfsannahme gemacht werden, daß die Carboxylgruppen unter Bildung neutraler Stoffe ganz oder zum Teil als Kohlendioxyd wieder abgespalten werden. Derartige Annahmen haben Marcusson, Holde und zum Teil auch Thurston und Knowles gemacht. Der chemische Vorgang bei der Abspaltung der Carboxylgruppen könnte entweder zu Kohlenwasserstoffen führen (vor allem in der aromatischen Reihe) oder zu Ketonen (besonders bei kettenartigen Bindungen). Der letzten Annahme steht entgegen, daß die Prüfung auf Ketone nach Angabe von Marcusson negativ verläuft.

Aus meinen Versuchen ergibt sich mit Sicherheit, daß nur sehr wenig Kohlendioxyd beim Blasen entsteht, z. B. 5,65 g auf 5 kg Asphalt im Versuch A; bezogen auf den in diesem Versuch verbrauchten Sauerstoff sind dies nur 3,3%. Zersetzung von Carbonsäuren unter CO_2-Abspaltung kann also nur ein unbedeutender Vorgang sein. Da außerdem während des Blasens beim Versuch A die Säurezahl von 0,678 auf 0,437 zurückging und auch der verseifbare Anteil eine geringe Verminderung zeigte, muß geschlossen werden, daß auch die Bildung von Carbonsäuren unter den üblichen Blasebedingungen kaum eintritt. Wenn Thurston und Knowles verhältnismäßig viel Kohlendioxyd unter den Spaltprodukten gefunden haben, so liegt das daran, daß sie, abweichend von technischen Bedingungen, mit reinem Sauerstoff sehr weitgehend oxydiert haben.

Betrachtet man die Tafel des Sauerstoffverbrauchs (siehe S. 41), so sieht man, daß der wesentliche Vorgang eine Aufnahme von Sauerstoff durch den Asphalt ist. Erst in weitem Abstand folgt die Verbrennung des gebundenen Wasserstoffs zu Wasser (72,7% des Verbrauchs; 20,8% des Verbrauchs). In erster Linie muß daher eine Einlagerung des Sauerstoffs zwischen zwei Atome oder eine Anlagerung an ungesättigte Atome im Molekülverband stattfinden. Erst in zweiter Linie kommt das Aboxydieren der Wasserstoffatome in Frage. Das Einlagern könnte nach den in der folgenden Tafel aufgeführten Reaktionsmöglichkeiten nach 1., 4. und 6, zu Alkoholen führen.

	Reaktionsschema	Sauerstoff aufgenommen	Sauerstoff abgespalten als Wasser
1.	$-CH_3 + O \longrightarrow -CH_2OH$	1	—
2.	$-CH_2OH + O \longrightarrow -C\overset{-H}{=O} + H_2O$	—	1
3.	$-C\overset{-H}{=O} + O \longrightarrow -COOH$	1	—
4.	$=CH_2 + O \longrightarrow =CHOH$	1	—
5.	$=CHOH + O \longrightarrow =CO + H_2O$	—	1
6.	$\rangle CH + O \longrightarrow \rangle COH$	1	—
7.	$\rangle C-C\langle + O \longrightarrow \rangle C-O-C\langle$	1	—
8.	$-CH_2-CH_2- + 2O \longrightarrow -CH(O)-HC- + H_2O$	1	1
9.	$-CH=HC- + 2O \longrightarrow -CH(O_2)-HC- \longrightarrow -CH(O)-HC- + O$	1	—
10.	$=CH-HC= + O \longrightarrow =C=C= + H_2O$	—	1
11.	$-CH_2-H_2C- + 3O \longrightarrow -CH(O-O)-HC- + H_2O \longrightarrow -C(OH)(OH)-C- + H_2O$	2	2
12.	$-CH_2-CH_2>S + O \longrightarrow -CH_2-CH_2>S=O$	1	—
13.	$-CH_2-CH_2>S + O + O \longrightarrow -CH_2-CH_2>S(=O)(=O)$	1	—

Doch ist dieser Verlauf wenig wahrscheinlich, weil dann durch das Blasen die Acetylzahl des Asphalts wachsen müßte, was nach Marcusson nicht geschieht. Schematisch denkbar wäre weiter, daß sich der Sauerstoff zwischen zwei Kohlenstoffatome schiebt (7), jedoch ist ein solcher Reaktionsverlauf ohne vorherige Trennung der Kette kaum anzunehmen. Am nächsten liegt es wohl in diesem Falle, eine primäre Oxydation zu Aldehyden zu vermuten, die über die Peroxyde vor sich gehen könnte (11), und eine darauffolgende Polymerisation der Aldehyde zu Äthern, etwa nach Art der Paraldehydbildung. Die Ätherbildung könnte auch nach 8. erfolgen. Zu gleichen Produkten würde die Kombination der Formeln 10. und 9. führen, die über eine ungesättigte Verbindung laufen. Jedoch ist im ganzen die Bildung von Äthern aus gesättigten Kohlenwasserstoffen durch Aboxydieren von Wasserstoff als Hauptreaktion insofern nicht möglich, als sie eine große Wasserbildung mit sich bringt; je Ätherauerstoff ein Wasser. Dagegen würde die Anlagerung von Sauerstoff an Doppelbindungen, etwa nach der Formel 9., im Einklang mit der großen Sauerstoffaufnahme in meinen Versuchsergebnissen stehen. Dagegen spricht zunächst, daß dann die Jodzahl als Ausdruck für die Zahl der Doppelbindungen während des Blasens fallen müßte; tatsächlich ist sie aber im Versuch A sogar von 23,8 auf 30,5 gestiegen. Dies führt zu der Annahme, daß ein thermisches Zerbrechen der Ketten (Kracken) unter Bildung ungesättigter Stoffe auftritt. Diese ungesättigten Stoffe könnten dann nach Formel 9. Sauerstoff aufnehmen.

Schließlich ist noch der Schwefel als ungesättigter Baustein der Asphaltmoleküle zu berücksichtigen. Man darf als das Wahrscheinlichste annehmen, daß er in sulfidischer Bindung vorhanden ist. Es liegt dann nahe, das Entstehen von Sulfoxyden und Sulfonen (12 und 13) zu vermuten. Für diese Annahme spricht, daß die schwefelreichen Asphalte sich am besten blasen lassen. Es ist auch bemerkenswert, daß der Schwefelgehalt des Öles während des Blasens um rund ein Viertel zurückgeht (siehe S. 36). Dies bedeutet: die schwefelreichen Anteile des Öles sind der Oxydation am leichtesten zugänglich.

Zusammenfassend läßt sich über den Chemismus beim Blasen des Asphalts sagen: Entgegen den herrschenden Anschauungen tritt keine beträchtliche Bildung und Zersetzung von Carbonsäuren auf. Der wesentliche Vorgang ist vielmehr die Aufnahme von Sauerstoff durch Anlagern an ungesättigte Atome im Molekülverband oder durch Einlagern zwischen zwei Molekülen. Im nächsten liegen danach für die Hauptreaktion zwei Annahmen,

1. daß primär durch Kracken ungesättigte Verbindungen auftreten, die sich dann des Sauerstoffs bemächtigen und wahrscheinlich weiter polymerisieren, und
2. daß der Schwefel den Sauerstoff unter Bildung von Sulfoxyden und Sulfonen anlagert.

Daneben läuft als nicht unwesentliche Reaktion, welche aber nicht

beherrschend ist, die Verbrennung gebundenen Wasserstoffs zu Wasser und die damit sicherlich verbundene Oxydation und Polymerisation der Asphaltmoleküle. Erst in letzter Linie kommt die Carbonsäurebildung in Frage.

Die von Ch. Holland beschriebene Aufnahme von Luftstickstoff konnte auch nicht spurenweise beobachtet werden.

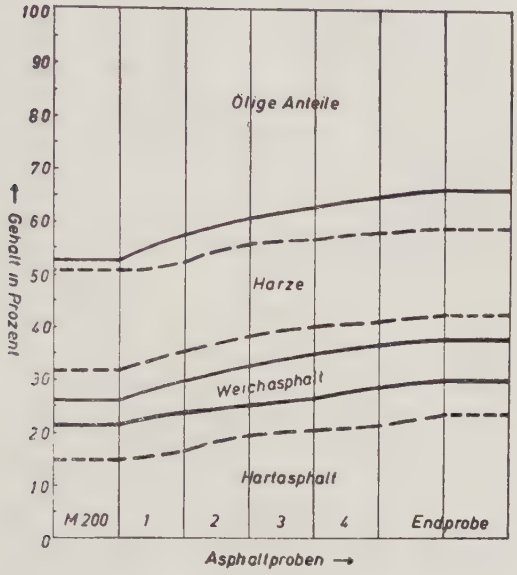
Aus der Menge des aufgenommenen Sauerstoffs kann man auf die Wärmetönung des Blasevorgangs schließen. Für die Oxydation organischer Verbindungen ist die Verbrennungswärme angenähert 52,2 n kcal, wenn n g-Atome Sauerstoff verbraucht werden. Nach der Tafel des Sauerstoffverbrauchs sind 8,29 g-Atome Sauerstoff für 4,5 kg Asphalt verbraucht worden. Dementsprechend wurden angenähert 432 kcal frei. Zweckmäßig bezieht man die erzeugte Wärmemenge auf 1 kg Asphalt und 1% aufgenommenen Sauerstoffs im geblasenen Produkt; dies würden sein: $\frac{432}{4{,}5 \,.\, 2{,}18} = 45$ kcal/kg % O.

Für den Chemismus des Blasevorgangs gibt auch die Aufteilung der Produkte in Gruppen mit Hilfe von Lösungsmitteln einige Anhaltspunkte, vor allem aber ist diese Aufteilung für die technische Beurteilung des geblasenen Asphalts wichtig. Die Kurve I (S. 35) gibt an, wie sich die Anteile im Verlauf des Versuches A geändert haben. Es zeigt sich, daß vor allem der Hartasphalt an Menge zugenommen hat, während die Anteile an Harz und Weichasphalt mengenmäßig im wesentlichen unverändert geblieben sind. Stark abgenommen hat das Öl. Der Vorgang ist wohl so zu deuten, daß aus dem Öl zunächst Harz bzw. Weichasphalt wird und daß diese dann in Hartasphalt übergehen. Dabei darf man annehmen, daß entgegen der herrschenden Anschauung, nach der die Reihenfolge des Entstehens: Öl ⟶ Harz ⟶ Weichasphalt ⟶ Hartasphalt ist, zum mindesten großenteils der Vorgang nach dem Schema: Öl $\begin{cases} \rightarrow \text{Harz} \\ \rightarrow \text{Weichasphalt} \end{cases} \rightarrow$ Hartasphalt verläuft, denn der Weichasphalt erwies sich stets als wasserstoffreicher als das Harz. Wollte man das bisherige Schema aufrechterhalten, so müßte man annehmen, daß der wasserstoffreichste Anteil, das Öl, zunächst weitgehend dehydriert wird zum Harz, dann wieder Wasserstoff aufnimmt, zum Weichasphalt wird und nun neuerlich zum Hartasphalt dehydriert wird. Zwangloser ist es ohne Zweifel, zwei verschiedene Reaktionsschemen vom Öl zum Hartasphalt anzunehmen, von denen das eine über die Harze, das andere über den Weichasphalt verläuft. Die Umwandlung der Anteile findet zeitlich gesehen ziemlich gleichförmig statt.

Der Verlauf der Kurven ist bis zu einem gewissen Grade abhängig von den Methoden, nach denen man die Aufteilung in Gruppen vornimmt. Jedoch erhält man nach den verschiedenen Verfahren grundsätzlich gleichgerichtete Kurven, wenn auch die absolute Höhe Differenzen aufweist. Während die Abbildungen I und II die Aufteilung nach

H. Kamptner zeigen, ist in der folgenden Abbildung III neben dieser (ausgezogene Kurven) auch die nach W. Maaß (gestrichelte Kurven) dargestellt.

Kurve III



Man sieht, daß die Maaß'sche Aufteilung weniger Hartasphalt und Harze, dafür mehr Weichasphalte und Öl ergibt. Die Veränderungen durch den Blasevorgang sind aber nach beiden Verfahren gleichsinnig.

Die Abbildung II (S. 36) zeigt die entsprechenden Ergebnisse aus dem Versuch B nach der Aufteilung von H. Kamptner. Bei grundsätzlich gleichem Kurvenverlauf ist jedoch die Summe von Hart- und Weichasphalt etwas höher, das Harz etwas niedriger, das Öl wieder mehr als bei Versuch A (vgl. Tabelle VI).

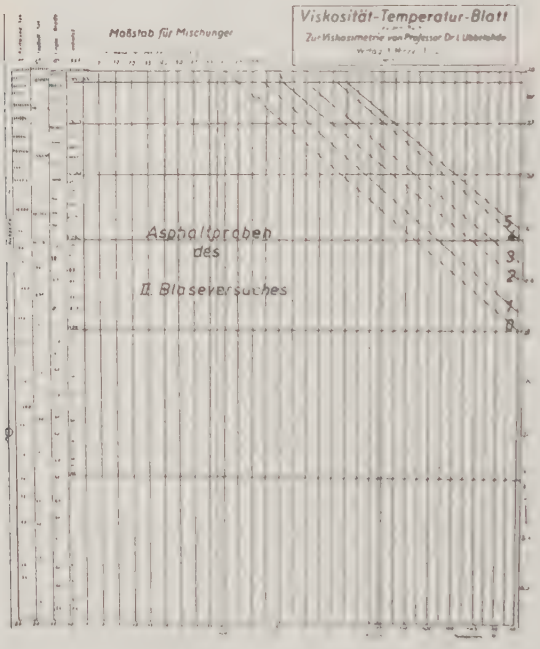
Aus der Veränderung der physikalischen Konstanten während des Blasens lassen sich Rückschlüsse auf die technischen Eigenschaften des Asphalts ziehen.

Das spezifische Gewicht steigt durch die reine Destillation von M_{200} zu M_{12} von 1,035 auf 1,060, weil spezifisch leichte Öle abgetrieben werden. Bläst man aber M_{200}, so wird die gleiche Härte des Endprodukts bei viel geringerem Ölverlust erreicht, und die spezifischen Gewichte liegen infolgedessen niedriger. Die Sauerstoffaufnahme erhöht das spezifische Gewicht weniger (Endprodukte A: 1,050; B: 1,043).

Für die praktische Verwendung des Asphalts wäre es sehr wichtig, wenn man einfache Maßzahlen für ihren Widerstand gegen die Verformung unter dem Einfluß von Druckkräften bei verschiedenen Tem-

peraturen aufstellen könnte. Jedoch sind die Ursachen für den Widerstand gegen die Verformung so komplexer Natur, daß es bisher nicht gelungen ist, einfache, physikalisch genau definierte Maßzahlen zu finden, die den Widerstand unter bestimmten Bedingungen zu berechnen gestatten. Die Asphalte sind ohne Zweifel kolloide Systeme, die als Sole oder Gele vorliegen können. Oberhalb des Tropfpunktes bestehen sie in der ersten Form und der Widerstand gegen die Verformung ist hier durch die Zähigkeit bedingt. In diesem Gebiet ist also die Maßzahl sehr einfach: die Viskosität. Für die Gütebeurteilung von Asphalt könnte man wie bei derjenigen von Schmierölen Maßzahlen für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität verwenden, z. B. die Richtungskonstante und die Polhöhe nach Ubbelohde. Die folgende Abbildung IV zeigt die Viskositätsgeraden der Proben aus dem Versuch A, eingezeichnet in das Viskosität-Temperatur-Blatt.

Kurve IV



Man sieht, daß die Linien fast parallel laufen, daß sich also die Stoffe in der Viskositätstemperatur-Abhängigkeit nicht wesentlich unterscheiden. Das gleiche zeigen die Zahlen für Richtungskonstante und Polhöhe in den Tabellen II und IV. Mit anderen Worten, durch das Blasen ist die Viskosität-Temperatur-Abhängigkeit oberhalb des Tropfpunktes nicht geändert worden. Jedoch hat das Verhalten der Asphalte

in geschmolzenem Zustande auch wenig praktisches Interesse; wichtig ist vor allem ihr Widerstand gegen Verformung bei den Gebrauchstemperaturen.

In den erstarrten Asphalten liegen wohl sicher Gele vor; die hochmolekularen Substanzen bilden das Gerüst, das von kolloiden Lösungen, in denen die Öle das Dispersionsmittel sind, ausgefüllt ist. Daher haben die festen Asphalte plastische Eigenschaften. Zum Teil wird sogar angenommen (Pfeiffer—van Doormaal), daß der Asphalt auch Tixotropie zeigt; damit wäre die Festigkeit des Asphalts auch noch von der mechanischen Vorbehandlung abhängig. Da so die Ursachen für den Widerstand des festen Asphalts gegen Formveränderungen vielgestaltig sind, ist es verständlich, daß die Maßzahlen für seine Güte noch mit wissenschaftlich schlecht definierten Konventionsmethoden bestimmt werden müssen. Am verbreitetsten ist die Messung der Penetration, d. h. der Eindringungstiefe einer belasteten Nadel während einer bestimmten Zeit. Pfeiffer und van Doormaal haben die Temperaturabhängigkeit der Penetration als ein Maß für die Güte des Asphaltes beschrieben. Sie sehen mit Recht die Asphalte als die besten an, deren Penetration bei steigender Temperatur am wenigsten wächst, und drücken die Temperaturabhängigkeit der Penetration mit Hilfe des Penetrationsindexes aus. Normale, asphaltische, durch Destillation gewonnene Erdölrückstände zeigen nach Pfeiffer und van Doormaal Indices von —1 bis +1. Kleinere Werte findet man bei den Kohlenteerpechen und auch bei weniger guten Erdölbitumina, höhere Werte vor allem bei den geblasenen Asphalten. Je höher der Index ist, um so weniger spröde werden die Asphalte bei der Abkühlung. Die Tafeln II und IV zeigen, daß der Penetrationsindex im Versuch A von —0,5 beim Ausgangsstoff bis auf +1,0 beim geblasenen Endprodukt steigt, im Versuch B sogar auf +1,9. Das Blasen bei tiefer Temperatur hat also das weniger temperaturempfindliche Produkt gegeben. Der zum Vergleich herangezogene destillierte Asphalt gleichen Erweichungspunktes, M_{12}, zeigt dagegen nur den Index +0,1 (Tabelle VI), ist also temperaturempfindlicher. Ein anderes Maß für die Sprödigkeit des Asphalts bei tiefen Temperaturen ist der Brechpunkt nach Fraaß, der anzeigt, bei welchem Wärmegrad ein Asphaltfilm beim Durchbiegen nicht mehr elastisch nachgibt, sondern bricht. Tabelle VI zeigt, daß die drei Endprodukte B, A und M_{12} in dieser Reihenfolge steigende Brechpunkte zeigen, d. h. spröder werden.

Man kann auch als Maß für die Temperaturabhängigkeit die Differenz Tropfpunkt—Brechpunkt wählen. Dann müßten die beiden geblasenen Endprodukte A und B als gleich gut (Differenz: 98,0°; 98,5°), M_{12} aber als schlechter (Differenz: 82,5°) angesehen werden. Nach allen gebrauchten Maßstäben sind also die geblasenen Asphalte weniger temperaturempfindlich.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein mexikanischer Erdölrückstand mit Luft unter zwei genau festgelegten Bedingungen, die den technischen angeglichen waren, auf einen bestimmten Erweichungspunkt geblasen. Dabei wurden von den flüchtigen Stoffen: Slopöl, Wasser, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und die übrigen brennbaren Gase quantitativ bestimmt. Außerdem wurden die Veränderungen im Asphalt durch Elementaranalyse, Gruppenaufteilungen mittels Lösungsmitteln und Bestimmung der physikalischen Eigenschaften verfolgt. Es ergab sich, daß von dem insgesamt verbrauchten Sauerstoff 72,7% vom Asphalt aufgenommen, 20,8% in Form von Wasser, 3,3% als Kohlendioxyd wiedergefunden wurde. Das Verhältnis H/C im Asphalt fiel während der Versuchsperiode von 1,467 auf 1,352. Der Schwefel blieb fast ganz im Asphalt. Die Zahl der Doppelbindungen (durch die Jodzahl gemessen) stieg während des Versuches um 25% an. Die an sich sehr kleinen Säure- und Verseifungszahlen nahmen etwas ab. Aus diesen Verschiebungen der Elemente muß geschlossen werden, daß, entgegen einer verbreiteten Ansicht, die Veränderungen des Asphaltes beim Blasen nur zu einem unwesentlichen Teil auf dem Wege über Carbonsäuren erfolgen. Auch kann wegen der geringen Wasserbildung nicht das Aboxydieren von Wasserstoffatomen mit folgenden Polymerisationen die Hauptreaktion sein. Die Aufnahme von viel Sauerstoff mit Abspaltung relativ geringer Mengen von Kohlendioxyd und Wasser ist nicht anders möglich, als durch Anlagern des Sauerstoffs an ungesättigte Atome im Molekülverband, oder durch Einlagern zwischen Atome. Als Reaktionsmechanismen sind dafür in erster Linie zu vermuten: Kracken von Ketten mit Anlagerung von Sauerstoff an die ungesättigten Anteile und folgender Polymerisation, sowie Anlagerung von Sauerstoff an die sulfidischen Schwefelatome zu Sulfoxyden und Sulfonen. Die schwefelreichsten Anteile des im Asphalt enthaltenen Öles sind am leichtesten der Oxydation zugängig, denn der Schwefelgehalt des Öles sinkt stark. Die Aufteilung in Gruppen mit Hilfe von Lösungsmitteln zeigte, daß durch das Blasen der Anteil der Öle sinkt, die der Harze und der Weichasphalte ungefähr auf gleicher Höhe bleiben und der des Hartasphalts steigt. Da die Wasserstoffgehalte in der Reihenfolge: Öl, Weichasphalt, Harz, Hartasphalt abnehmen, ist es nicht wahrscheinlich, daß die herrschende Ansicht über den Weg zur Bildung von Hartasphalt aus Öl (Öl — Harz — Weichasphalt — Hartasphalt) zu Recht besteht. Es liegt näher, zwei verschiedene Wege anzunehmen, die vom Öl über Harz oder Weichasphalt zu Hartasphalt führen.

Die physikalischen Eigenschaften des Asphalts ändern sich während des Blasevorganges ziemlich stetig. Die Endprodukte sind bei tiefen Temperaturen weniger spröde als ein Asphalt, der aus demselben Ausgangsmaterial durch Destillation bis zum selben Erweichungspunkt gewonnen wird.

Die Ergebnisse dieser Arbeit gelten zunächst nur für hochasphaltische mexikanische Erdölrückstände mit hohem Schwefelgehalt. Es erscheint durchaus möglich, daß beim Blasen anderer Asphalte, besonders der schwefelarmen, wesentlich andere Reaktionen eintreten.

SCHRIFTTUM.

1. *P. Herrmann:* Asphalt und Teer *31*, 349 (1931).
2. *K. W. Nielsen:* Asphalt und Teer *31*, 881 (1931).
3. *D. Holde — R. Eickmann:* Mittlg. d. Mat.-Prüfamts Lfd. *25*, 145. — *J. Marcusson — M. Picard:* Chem. Ztg. *48*, 339 (1924).
4. *H. Pöll:* Petr. *28*, Asph. und Straßenbau VIII/IX.
5. *K. Noack:* Öl und Kohle *13*, 959 (1937).
6. *W. Maaß:* Petr. *28*, Nr. 21, 1 (1932).
7. *A. Zwergal:* Öl und Kohle *11*, 608 (1935).
8. *H. Steinbrecher* und *H. Kühne:* Öl und Kohle *13*, 417 (1937).
9. *H. Kamptner* und *E. Lutzenberger:* Öl und Kohle *14*, 76 (1938).
10. *R. Thurston* und *E. Knowles:* Ind. Eng. Chem. *28*, 88 (1936).
11. *J. Marcusson:* Chem. Ztg. *39*, 581 (1915).
12. *J. Manheimer:* Petr. *31*, Nr. 40, 4 (1935).
13. *Ch. Holland:* Petr. Eng. *6*, Nr. 5, 33 (1935).
14. *R. Fußteig:* Asphalt und Teer *35*, 627 (1935).
15. *Rast:* B. *55*, 1051, 3727 (1922).
16. *Hanus:* Holde: „Kohlenwasserstofföle und Fette" VII. Aufl.
17. *Ullmann:* Ullmanns Enzklp. II. Aufl., Bd. *3*, 696.
18. *Pfeiffer — van Dormaal:* Kolloid Ztschr. *76*, 95 (1936).
19. *Ubbelohde:* „Zur Viscosimetrie", 2. Aufl. 1936.

LEBENSLAUF.

Ich, Rolf vom Dorp, wurde am 22. Mai 1912 als Sohn des Kaufmannes August vom Dorp und seiner Ehefrau Auguste, geb. Friesen, zu Wuppertal-Elberfeld geboren. Ich besuchte die Oberrealschule zu Elberfeld und bestand dort am 5. März 1931 die Reifeprüfung. Vom Sommersemester 1931 bis einschließlich Sommersemester 1937 studierte ich Chemie an der Universität zu Köln und legte am 21. April 1936 das erste und am 27. April 1937 das zweite Verbandsexamen ab. Wintersemester 1937/38 und Sommersemester 1938 studierte ich an der Hansischen Universität zu Hamburg und war in der technischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt. Ich besuchte Vorlesungen und Übungen bei den Professoren: Fischer, Hessen, Kalb, Schmidt, Rinkel, Wintgen, Darapsky, Jantzen und Schlubach.